JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND 480.

MIT 28 FIGUREN IM TEXT.

1930

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1930.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 480. Bandes.

Seite

Wilhelm Franke, Über das Gleichgewicht im System Fe^{III}-Hydrochinon. Mit 3 Figuren im Text 1

Heinrich Wieland und Wilhelm Münster, Über die beiden Abbausäuren $C_{17}H_{22}O_6N_2$ und $C_{10}H_{20}O_4N_2$ der Strychnos-Alkaloide 39

Ernst Bergmann und Harry Weiß, Beiträge zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge. I. Über die beiden Dimeren des asymmetrischen Diphenyläthylens 49

Ernst Bergmann und Harry Weiß, Über die Einwirkung von Lithium auf das ungesättigte Dimere des asymmetrischen Diphenyläthylens 59

Ernst Bergmann und Harry Weiß, Synthesen in der Indenreihe 64

Fritz Reindel, Über Pilzcerebrin. I. 76

H. Staudinger und Th. Fleitmann, Über hochpolymere Verbindungen. 38. Mitteilung. Über Poly-allylchlorid 92

H. Fischer, Herbert Berg und Anton Schormüller, Synthesen der Chlorophyllporphyrine Rhodo- und Pyrroporphyrin, sowie des Pyrro-ätioporphyrins. Mit 2 Figuren im Text . . 109

Heinrich Wieland und Grigory Rasuwajew, Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. VI. Die thermische Spaltung der Diacyl-peroxyde 157

A. Binz, C. Räth und H. Maier-Bode, Über die Haftfestigkeit des fünfwertigen Arsens am Pyridinkern. 7. Mitteilung. Über Derivate des Pyridins 172

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Notiz zur Kenntnis des vermeintlichen Hexaphenyl-acetons 183

Ernst Bergmann und Shin-ichiro Fujise, Versuche mit Dibenzal-dihydro-anthracen 188

Hans Fischer und Rudolf Bäumler, Über Phäoporphyrine. Mit 12 Figuren im Text 197

Hans Fischer und Hans Helberger, Synthese eines Phylloporphyrins, Phylloätioporphyrins und einiger Verwandten. Mit 4 Figuren im Text 235

Digitized by Google

Seite

Stefan Goldschmidt und Kossy Strauß, Über das Seidenfibroin. I. (8. Mitteilung über Proteine.) Mit 6 Figuren im Text 263

Fritz Kögl und J. J. Postowsky, Über das grüne Stoffwechselprodukt des Bacillus Chlororaphis. Mit 1 Figur im Text . 280

P. Lipp, Bemerkungen zur Frage der Isomerie von Borneol und Isoborneol 298

Alphabetisches Autorenregister.

Bäumler, R., siehe H. Fischer.
Berg, H., siehe H. Fischer.
Bergmann, E. und S. Fujise 188.
Bergmann, E., siehe W. Schlenk.
Bergmann, E., und H. Weiß 49. 59. 64.
Binz, A., C. Räth und H. Maier-Bode 172.
Fischer, H., und R. Bäumler 197.
Fischer, H., H. Berg und A. Schormüller 109.
Fischer, H., und H. Helberger 235.
Fleitmann, Th., siehe H. Staudinger.
Franke, W. 1.
Fujise, S., siehe E. Bergmann.
Goldschmidt, St., u. K. Strauß 263.
Helberger, H., siehe H. Fischer.
Kögl, F., und J. J. Postowsky 280.
Maier-Bode, H., siehe A. Binz.
Münster, W., siehe H. Wieland.
Postowsky, J. J., siehe F. Kögl.
Rasuwajew, G., siehe H. Wieland.
Räth, C., siehe A. Binz.
Reindel, F. 76.
Schlenk, W., und E. Bergmann 183.
Schormüller, A., siehe H. Fischer.
Staudinger, H., und Th. Fleitmann 92.
Strauß, K., siehe St. Goldschmidt.
Weiß, H., siehe E. Bergmann.
Wieland, H., und W. Münster 39.
Wieland, H., und G. Rasuwajew 157.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

480. Band

Über das Gleichgewicht im System Fe^{III}-Hydrochinon;

von *Wilhelm Franke.*

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 20. Februar 1930.)

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Das Gleichgewicht in gepufferter Lösung 6
B. Das Gleichgewicht in ungepufferter Lösung 22
C. Beziehungen zwischen Gleichgewichtslage und Autoxydationserscheinungen 29

Nach früheren Untersuchungen von H. Wieland und W. Franke[1]) lassen sich die bei der Autoxydation des Hydrochinons (auch anderer Polyphenole) in Gegenwart von Eisensalz auftretenden Erscheinungen weitgehend erklären durch die wichtige Rolle, welche das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion

$$\text{Hydrochinon} + 2\,Fe^{\cdots} \rightleftarrows \text{Chinon} + 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

in seiner Abhängigkeit vom p_H und der Konzentration der Reaktionsteilnehmer spielt. Mit Hilfe einer rein chemischen Methode war damals versucht worden, die Lage dieses Gleichgewichtes unter den Bedingungen der Autoxydationsversuche zu ermitteln. Die Versuchslösungen wurden in stets gleicher Weise mit Äther ausgeschüttelt

[1]) A. 464, 159 (1928).

Digitized by Google

und hierauf wurde in der ätherischen Phase das Chinon jodometrisch, in der wäßrigen zur Kontrolle das dreiwertige Eisen mit Titantrichlorid bestimmt. Es ergab sich hierbei, daß in ungepufferter und schwach saurer gepufferter Lösung (p_H etwa 3) das Gleichgewicht sich stark nach der rechten Seite der oben gegebenen Gleichung neigt, während es bei Annäherung an den Neutralpunkt (p_H etwa 6) sich ebenso stark nach der entgegengesetzten Richtung verlagert. Die erhaltenen quantitativen Resultate konnten allerdings nur als Näherungswerte gelten, da es immerhin möglich war, daß während der Operation des Ausätherns eine wesentliche Verschiebung des ursprünglich eingestellten Gleichgewichts eintrat. Zudem erlaubte die Methode bei extremer Gleichgewichtslage keine exakte Bestimmung der sehr kleinen Chinon- bzw. Fe^{III}-Mengen. Gelegentlich einer größeren Untersuchung über die Beziehungen zwischen Redox-Potential und komplexer Bindung des Eisens war mir nun die Möglichkeit geboten, ohne äußeren Eingriff in das Reaktionssystem, durch bloße Potentialmessung die Lage des Eisen-Hydrochinongleichgewichts exakt zu bestimmen, wobei die Versuchsbedingungen hinsichtlich Konzentration, Acidität und Art der Puffersubstanz weitgehend variiert werden konnten.

Das Potential einer homogenen Chinon-Hydrochinonlösung gegen eine beliebige Bezugselektrode (im folgenden stets die Normal-Wasserstoff-Elektrode) läßt sich bekanntlich innerhalb eines weiten p_H-Bereichs (bis herauf zu etwa p_H 8) durch die folgende Formel[1]) darstellen:

$$\text{I} \qquad E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

oder für die im folgenden übliche Versuchstemperatur von $T = 20^\circ$ C nach Anbringung einiger Vereinfachungen:

$$\text{Ia} \quad E = E_0 + 0{,}0291 \log \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} + 0{,}0581 \log [H^+].$$

[1]) Vgl. z. B. L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale 1929, S. 44ff.

Digitized by Google

Hierin ist E_0 eine Konstante, E stellt sich also als Funktion der beiden Variablen $\frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]}$ und $[H^{\cdot}]$ dar.

Für eine Chinhydron-Lösung beliebiger Konzentration, also für $\frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} = 1$ wird

Ib $$E = E_0 + 0{,}0581 \log [H^{\cdot}],$$

d. h. die p_H-Abhängigkeit des Potentials einer Chinhydron-Lösung ist dieselbe wie die der Wasserstoff-Elektrode, worauf die bekannte Anwendung der Chinhydron-Elektrode zur p_H-Bestimmung beruht.[1])

Andererseits wird für konstantes p_H, also z. B. für gepufferte Lösungen

Ic $$E = E_0' + 0{,}0291 \log \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]}$$

worin E_0' eine von E_0 verschiedene Konstante darstellt. Bei konstantem p_H entspricht also jedem abgelesenen Potential ein ganz bestimmtes Verhältnis von Chinon : Hydrochinon, woraus sich bei bekannter Gesamtkonzentration die Konzentrationen der beiden Komponenten einzeln ermitteln lassen.

Hinsichtlich des Gültigkeitsbereiches der Gleichung I und ihrer Ableitungen ist außer der Nichtanwendbarkeit in alkalischer Lösung noch auf 3 Ursachen hinzuweisen, die Abweichungen bedingen können: das Diffusionspotential, die Bildung undissoziierten Chinhydrons und der Salzeffekt. Sie spielen jedoch als Fehlerquellen unter den Versuchsbedingungen der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Rolle. In den Fällen, wo sie zu berücksichtigen sind, wird noch besonders darauf hingewiesen werden.

Für einfache Ferro-Ferrisalzlösungen, etwa die Sulfate des zwei- und dreiwertigen Eisens gilt die Nernst-Peterssche Gleichung[2]), nach der das Potential

II $$P = P_0 + \frac{R\,T}{F} \ln \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$$

ist; oder für $T = 20^0$

IIa $$P = P_0 + 0{,}0581 \log \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}} \cdot$$

[1]) Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von Biilmann, Bl. [4] **41**, 213 (1927). [2]) Ph. Ch. **26**, 193 (1898).

Digitized by Google

Da in dieser Formel die H'-Konzentration nicht vorkommt, so sollte man erwarten, daß das Potential hiervon unabhängig ist. Dies ist in der Tat für schwefelsaure Lösungen in dem untersuchten p_H-Bereich von 0 bis etwa 4 in guter Annäherung der Fall. Bei weiter steigendem p_H bedingt die zunehmende Hydrolyse des dreiwertigen Eisens Abweichungen von der Theorie im Sinne einer Potentialerniedrigung.

Anders liegen die Verhältnisse für gepufferte Eisensalzlösungen, beispielsweise für die im folgenden meist verwendeten Eisen-Acetat-Mischungen. Hier ist P_0 zunächst durchweg stark erniedrigt gegenüber den einfachen Sulfatansätzen, um so stärker, je höher das p_H ist. Die Ursache ist zunehmende Komplexbildung am Eisen, wobei ausnahmslos die Fe^{III}-Stufe gegenüber dem Fe^{II} stark bevorzugt wird. Formal entspricht dies bei gleichem stöchiometrischen Verhältnis $\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}} = 1$ einer starken Verminderung des Quotienten $\frac{Fe^{III}\text{-Ion}}{Fe^{II}\text{-Ion}}$, die in der Erniedrigung des P_0-Wertes ihren Ausdruck findet. Bei wechselndem Verhältnis $\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$ gilt in einer ganzen Anzahl von Fällen Gleichung II bei konstantem p_H in mehr oder weniger guter Annäherung (vgl. hierzu die Eisenkurven in Fig. 3), um so besser im allgemeinen, je größer dieser Quotient ist, während im umgekehrten Fall, offenbar durch Hydrolyse und Konkurrenz der Fe^{II}-Stufe oft große Abweichungen auftreten (vgl. S. 14, Fußnote 2). In den Fällen, in denen das Eisenpotential zur Gleichgewichtsermittlung herangezogen wurde, mußte daher von Fall zu Fall die Gültigkeit der Beziehung II im Gebiet der fraglichen Fe^{III}/Fe^{II}-Werte nachgeprüft werden. Im allgemeinsten Falle werden die Potentialverhältnisse in einem Eisensystem formal einer komplizierteren Beziehung entsprechen von der allgemeinen Form:

$$\text{IIb} \qquad P = P_0 + f(Fe^{III}, Fe^{II}, H^{\cdot}).$$

Je nachdem man nun in gepufferter oder ungepufferter

Digitized by Google

Lösung arbeitet, wird man bei der Behandlung des Eisen-Hydrochinon-Gleichgewichts 2 Fälle zu unterscheiden haben:

I. Bringt man in gepufferter Lösung eine Chinon-Hydrochinon-Lösung mit einer Ferri-Ferro-Lösung zusammen, so werden die Komponenten ohne p_H-Änderung miteinander reagieren bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes, dem ein ganz bestimmtes Potential entspricht. Dieses Potential muß sowohl Gleichung I bzw. Ic als auch Gleichung II, falls diese die Verhältnisse im Eisensystem richtig wiedergibt, im allgemeinsten Falle Gleichung IIb Genüge leisten. Aus Gleichung I bzw. Ic läßt sich das diesem Potential entsprechende Verhältnis Chinon/Hydrochinon und hieraus bei bekannten Anfangskonzentrationen an Chinon + Hydrochinon und Eisensalz die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ermitteln. Gilt Beziehung II, so läßt sich auch sie zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse heranziehen.

II. Läßt man die gleiche Reaktion sich in ungepufferter Lösung abspielen, so wird sich das Gleichgewicht im allgemeinen, sofern nicht bei hoher Acidität gearbeitet wird, unter gleichzeitiger p_H-Verschiebung einstellen. In diesem Falle stößt die Anwendung der Gleichung I auf Schwierigkeiten, hingegen läßt sich hier Gleichung II anwenden, die zur Kenntnis des Quotienten Fe^{III}/Fe^{II} führt, aus dem sich in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, die Gleichgewichtskonstante berechnen läßt.

Methodik.

Die Versuchsanordnung zur Potentialbestimmung entsprach der allgemein üblichen nach Poggendorff.[1]) Die zu untersuchende elektromotorische Kette befand sich stets im Thermostaten von 20° und bestand aus 3 Teilen:

1. Der Normal-Kalomel-Elektrode, genau hergestellt nach den Angaben von Ostwald-Luther[1]) und häufig hinsichtlich ihrer Konstanz mit einer zweiten ebensolchen verglichen.

2. Einem Gefäß mit gesättigter, 3,5 n-KCl-Lösung, in das einerseits der Schnabelheber der Kalomel-Elektrode, andererseits ein KCl-Agar-Heber aus dem dritten Gefäß tauchte.

---

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Messungen, S. 461ff. (1925).

Digitized by Google

3. Dem eigentlichen Versuchsgefäß. Dieses bestand aus Jenaer Glas und war mit einem sechsfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Drei dieser Bohrungen enthielten die Elektroden, blanke Platinbleche von etwa 1 qcm Oberfläche, die mit Hilfe eines angeschweißten Platindrahtes in Glasröhren eingeschmolzen waren. Eine weitere Bohrung diente zur Aufnahme des KCl-Agar-Hebers und die beiden letzten für Zu- und Ableitung von reinstem, durch erhitztes Kupfer von Sauerstoff befreitem Stickstoff, der während der Messungen stets die Lösungen durchspülte.

Die Reproduzierbarkeit der Gleichgewichtspotentiale lag im allgemeinen in den Grenzen von 0,1—0,3 Millivolt. Sämtliche, im folgenden gegebenen Potentialwerte sind in Millivolt ausgedrückt und beziehen sich auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode, sind also um 284 Millivolt (M.V.) größer als die gegen die Normal-Kalomel-Elektrode abgelesenen.

A. Das Gleichgewicht in gepufferter Lösung.

1. *Elektrometrische Versuche.*

Um ein Bild von dem Grade der Genauigkeit zu vermitteln, mit der die aus Grundgleichung I abgeleiteten Gleichungen Ib und Ic gelten, seien zunächst einige Zahlenergebnisse, wie sie mit acetatgepufferten Chinon—Hydrochinonlösungen erhalten wurden, mitgeteilt.

1. Es wurde das Potential von 0,0125 n-Chinhydronlösungen, die in bezug auf Acetatpuffer 0,6 n. waren, bestimmt. Bei einem Gesamtvolumen von 80 ccm enthielten die Lösungen an 2 n-Essigsäure bzw. 2 n-Natriumacetat (in ccm):

	I	II	III	IV
2 n-HAc	4	18,3	22,2	24,0
2 n-NaAc	20	5,7	1,8	—

In der folgenden Tab. 1 ist unter E das Potential der Lösung in M.V. verzeichnet, unter p_H die nach der Formel Ib

$$E = 703{,}0 - 58{,}1\ p_H$$

berechnete Acidität, unter p_H' I—III die Acidität der obigen Pufferlösungen nach den sehr genauen, mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ausgeführten Untersuchungen Walpoles[1]), wohingegen p_H' IV auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes mit $K = 1{,}82 \times 10^{-5}$ bestimmt wurde.

[1]) Chem. Soc. **105**, 2501 (1914).

Digitized by Google

Tabelle 1.

	E	p_H	p_H'
I	393,3	5,33	5,32
II	463,0	4,13	4,14
III	496,7	3,55	3,59
IV	562,3	2,43	2,48

Die Übereinstimmung zwischen p_H und p_H' ist befriedigend.

2. Zur Bestätigung der Formel Ic wurden zum Ansatz III steigende Mengen an Hydrochinon gegeben und nach jedem Zusatz wieder das Potential gemessen.

In Tab. 2 ist unter Q das Verhältnis Chinon–Hydrochinon, unter E_g das experimentell gefundene, unter E_b das nach Formel Ic

$$E = 496{,}7 + 29{,}1 \log \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]}$$

berechnete Potential angegeben.

Tabelle 2.

Q	E_g	E_b
1,0	496,7	[496,7]
0,5	487,7	487,9
0,2	475,2	476,3
0,1	466,7	467,6

In ganz ähnlicher Weise, wie eben gezeigt, wurden auch die Gleichgewichtsversuche ausgeführt. Man ging aus von einer 0,0125 n-Chinhydronlösung (nur in Ansatz II, p_H 4,13 war die Konzentration doppelt so groß), die in bezug auf Acetatpuffer stets 0,6 n. war. Das Gesamtvolumen war 80 ccm, nur im Ansatz II 40 ccm. Das Essigsäure–Acetatverhältnis war dasselbe wie in den unter 1, I—IV gegebenen Ansätzen. Nach einer ersten Potentialmessung, die zur Bestimmung des p_H der Lösung diente, wurde die dem Chinon äquivalente Menge Ferrosulfatlösung (also 10 ccm m/10 oder 5 ccm m/5) unter Stickstoff zugegeben und wiederum das Potential bestimmt. Hierauf

Digitized by Google

wurden steigende Mengen an festem Hydrochinon hinzugefügt und nach deren vollständiger Auflösung stets wieder eine Potentialmessung ausgeführt.

Die Auswertung der elektrometrischen Messungen geschah in folgender Weise:

Aus der Differenz Δ gegenüber dem anfangs gemessenen Chinhydronpotential ließ sich der Quotient Q' von Chinon/Hydrochinon im Gleichgewichtszustand ermitteln (Gleichung Ic). Bei bekannter Gesamtkonzentration an Chinon + Hydrochinon [Ch + Hd] ließ sich hieraus die Absolutkonzentration des Chinons [Ch] berechnen. (Der rechnerischen Einfachheit halber wurden sämtliche Konzentrationen in Millimol/40 ccm ausgedrückt.)

Der doppelte Wert von [Ch] ist zahlenmäßig der Ferrokonzentration [Fe^{II}] gleich. Die Differenz von [Fe^{II}] gegen die Gesamt-Eisenkonzentration (0,5 Millimol, in II 1,0 Millimol) ist gleich der Konzentration des Ferri-Eisens [Fe^{III}]. $\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$ durch Q' dividiert, ergibt nach der Gleichung

$$\frac{[\text{Hydrochinon}] \times [Fe^{III}]^2}{[\text{Chinon}] \times [Fe^{II}]^2}$$

die Gleichgewichtskonstante K.

In den folgenden Tabb. 3—6 sind die Resultate dieser Berechnungen für die Ansätze I—IV wiedergegeben. Q und E haben die S. 7 unter 2. erwähnte Bedeutung. Das p_H der Ansätze ist in

I	II	III	IV
5,33 [1])	4,13	3,55	2,43

Tabelle 3 (I).

Q	E	Δ	Q'	Ch+Hd	Ch	Fe^{III}	Fe^{II}	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	K
1,0	393,3	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0 (+Fe)	349,5	43,8	0,0312	0,50	0,0152	0,4696	0,0304	239	7650
0,5	346,0	47,3	0,0237	0,75	0,0174	0,4652	0,0348	178	7520
0,2	340,0	53,3	0,0147	1,50	0,0218	0,4564	0,0436	109	7420
0,1	334,7	58,6	0,0097	2,75	0,0263	0,4474	0,0526	72	7450

Mittel: $K = 7520$.

[1]) Später ausgeführte Autoxydationsversuche bei p_H 5,90 (Puffer: 1,2 ccm 2 n-Essigsäure + 22,8 ccm 2 n-Na-Acetat auf 80 ccm) ließen die

Digitized by Google

Tabelle 4 (II).

Q	E	Δ	Q'	Ch+Hd	Ch	Fe^{III}	Fe^{II}	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	K
1,0	463,0	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0 (+Fe)	436,5	26,5	0,1225	1,0	0,109	0,782	0,218	12,9	105
0,5	432,3	30,7	0,0880	1,5	0,121	0,758	0,242	9,8	111
0,2	425,4	37,6	0,0513	3,0	0,147	0,706	0,294	5,75	113
0,1	419,0	44,0	0,0309	5,5	0,166	0,668	0,332	4,05	131

Mittel: $K = 116$.

Tabelle 5 (III).

1,0	500,7	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0 (+Fe)	487,7	13,0	0,356	0,5	0,131	0,238	0,262	0,828	2,32
0,5	482,3	18,4	0,232	0,75	0,144	0,212	0,288	0,540	2,34
0,2	474,0	26,7	0,120	1,5	0,161	0,178	0,322	0,305	2,54

Mittel: $K = 2{,}40$.

Tabelle 6 (IV).

1,0	562,3	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0 (+Fe)	557,5	4,8	0,686	0,5	0,203	0,094	0,406	0,0537	0,0784
0,5	550,6	11,7	0,396	0,75	0,212	0,076	0,424	0,0322	0,0815
0,2	540,3	22,0	0,174	1,5	0,223	0,054	0,446	0,0147	0,0844

Mittel: $K = 0{,}0814$.

Kenntnis von K auch für dieses p_H wünschenswert erscheinen. Nun stellen sich bei diesem p_H die Potentiale nur langsam und mit nicht ganz sicherem Endwert ein. Die folgenden Berechnungen von K seien daher mit Vorbehalt wiedergegeben.

Tabelle 2a.

Q	E	Δ	Q'	Ch + Hd	Ch	Fe^{III}	Fe^{II}	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	K
1,0	360,2	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0 (+Fe)	308,5	51,7	0,0166	0,50	0,00815	~0,5	0,0163	942	56800
0,5	305,2	55,0	0,0128	0,75	0,00950	~0,5	0,0190	692	53900
0,2	300,2	60,0	0,0086	1,50	0,00275	~0,5	0,0256	382	44600
0,1	395,3	64,9	0,0058	2,75	0,01587	~0,5	0,0318	247	42600

Mittel: $K = 49500$.

In die später (S. 15) aufgestellte p_H-Funktion von K paßt sich dieser Wert übrigens gut ein.

Digitized by Google

Bei der kritischen Wertung der Konstanten ist zu bedenken, daß die Werte für die Eisenkonzentrationen als Differenzen von Zahlenwerten erhalten werden, die sich bei extremer Gleichgewichtslage sehr wenig voneinander unterscheiden. Diese Differenzwerte werden zudem noch ins Quadrat erhoben. So kommt es, daß beispielsweise in Reihe IV, Ansatz $Q = 1{,}0$ (+Fe) ein Potentialfehler von 0,1 M.V. eine Abweichung der Konstanten um rund 6 Proc., ein solcher von 0,2 M.V. einen Konstantenfehler von etwa 13 Proc. bedingt. Bei Berücksichtigung derartig großer Fehlerquellen kann die Übereinstimmung von K als zufriedenstellend angesehen werden.

2. *Kontrollversuche nach der früher angewandten „Ausschüttelmethode".*

Um die früher erhaltenen Resultate[1]) auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurde versucht, nach der in der Einleitung angedeuteten und seinerzeit genauer beschriebenen Methode für die Aciditäten p_H 5,33, 4,13 und 3,55 ebenfalls eine Gleichgewichtskonstante aufzustellen. Die Ansätze entsprachen hinsichtlich Temperatur, Puffer-, Chinon- und Eisenkonzentration den auf S. 8 und 9 gegebenen, jedoch wurden teilweise höhere Hydrochinonzusätze gewählt, um in den Gleichgewichtslösungen größere und darum genauer titrierbare Chinonmengen zu erhalten. Auf die wenig genaue Kontrolltitration des Ferri-Eisens mit Titanchlorid wurde verzichtet.

Die Berechnung von K erfolgte wieder nach Formel III. [Chinon] wurde direkt bestimmt, [Hydrochinon] war gleich der anfänglich eingesetzten Menge + der aus Chinon durch Reduktion entstandenen, [Fe^{III}] war das Doppelte des neu entstandenen Hydrochinons und [Fe^{II}] schließlich war $2 \times$ [Chinon].

Die Übereinstimmung der Konstanten einer Reihe ist befriedigend, die Übereinstimmung mit den elektrometrisch bestimmten Werten nur sehr mäßig, was in Anbetracht

[1]) A. **464**. 161 (1928).

Digitized by Google

Tabelle 7 (I).

Q	[Chinon]	[Hydrochinon]	$\left[\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right]^2$	K
0,1	0,025	2,72	81,7	8900
0,05	0,030	5,22	49,0	8520
0,025	0,038	10,21	32,2	8660

Tabelle 8 (II).

1,0	0,10	0,90	17,0	153
0,5	0,11	1,39	13,3	168
0,2	0,13	2,87	8,1	178
0,1	0,16	5,34	4,95	165

Tabelle 9 (III).

1,0	0,13	0,37	1,06	3,00
0,5	0,14	0,61	0,667	2,90
0,2	0,16	1,34	0,345	2,89

der größeren Fehlerquellen der rein chemischen Methode begreiflich ist. Immerhin werden diese Unterschiede wesentlich kleiner, wenn man aus den Konstanten die Konzentrationen der einzelnen Reaktionsteilnehmer rückwärts berechnet. In Reihe II, bei der die Übereinstimmung der beiden Konstanten am schlechtesten ist, beträgt die maximale Abweichung in den aus K ermittelten Einzelkonzentrationen etwa 10 Proc., in den anderen Reihen sind die Differenzen noch wesentlich kleiner.

3. *Theoretische Folgerungen.*

Fig. 1 zeigt die p_H-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Es ergibt sich in guter Annäherung eine lineare Beziehung zwischen $\log K$ und p_H (bzw. zwischen K und $[H^+]$) von der allgemeinen Form

IV $$\log K = A + B \cdot p_H,$$

worin A und B Konstanten sind.

Die Frage nach dem Grund dieser starken Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Acidität führt

Digitized by Google

zurück auf den Begriff des Redox-Potentials. Bekanntlich ist die E.M.K. eines Elementes ein Maß für die maximale Arbeit des stromliefernden Vorgangs. Je höher diese E.M.K. und damit die maximale Arbeit der Reaktion ist, desto größer wird das Bestreben des Systems sein, sich um-

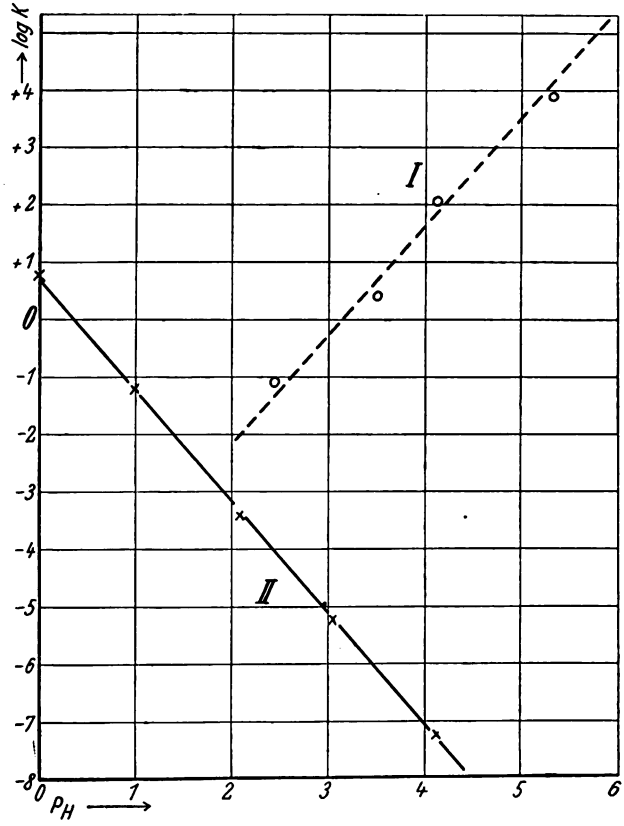


Fig. 1. p_H-Abhängigkeit von *K*.
I in acetatgepufferter Lösung. II in schwefelsaurer Lösung.

zuwandeln oder spezieller gesprochen, je höher das Redoxpotential eines Systems ist, desto größer ist seine Tendenz, negative Ladungen aufzunehmen unter gleichzeitiger „Oxydation" eines anderen Systems von niedrigerem Redoxpotential. Nun nimmt das Redoxpotential der Chinhydron-

Digitized by Google

Elektrode mit steigender Acidität zu in einem Maße, wie es durch Gleichung I ff. (S. 2) bestimmt wird und wie es Kurve I in Fig. 2 bildlich veranschaulicht. Wäre nun das Potential der Ferri-Ferro-Elektrode unabhängig vom p_H,

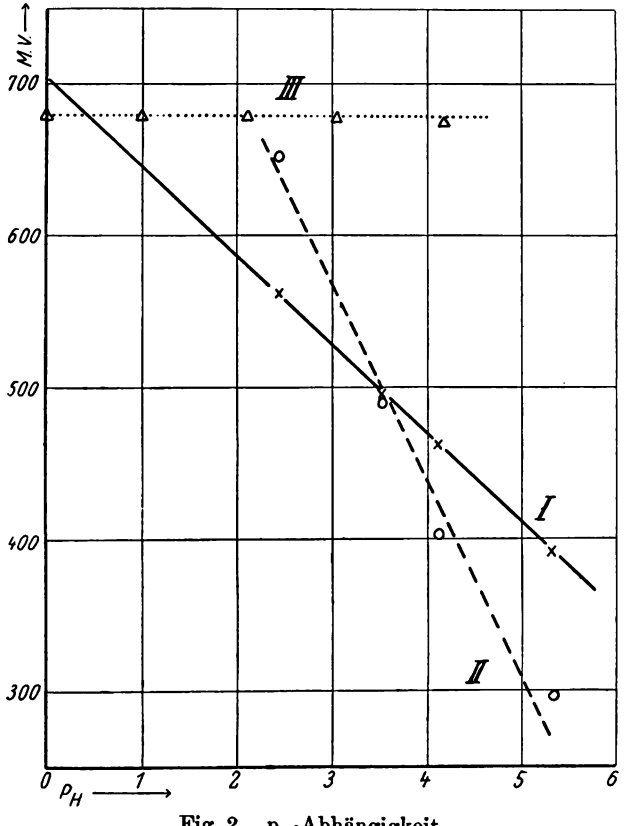


Fig. 2. p_H-Abhängigkeit
I des Chinhydron-Potentials.
II des Fe^{III}/Fe^{II}-Potentials in Acetatpuffer.
III des Fe^{III}/Fe^{II}-Potentials in H_2SO_4.

so würde die Oxydationswirkung des Chinon-Hydrochinon-Systems auf das Ferri-Ferro-System mit steigender Acidität immer stärker in die Erscheinung treten, im Gleichgewicht würde sich relativ immer mehr Fe^{III} und weniger Chinon befinden. Die Konstante K würde steigen und zwar, wenn

Digitized by Google

man die annähernde Gültigkeit der Nernst-Petersschen Gleichung II (S. 3) für das Eisensystem annimmt, nach einer Gleichung

V $$\log K = A' - 2 \cdot p_H \text{ [1]};$$

während sich nach Fig. 1 K in acetatgepufferter Lösung in Wirklichkeit durch den Ausdruck

IVa $$\log K = A + 2 \cdot p_H$$

recht gut darstellen läßt. Dies entspricht formal — wiederum unter Annahme der Gültigkeit der Gleichung II [2] — einer Abhängigkeit des Fe^{III}/Fe^{II}-Potentials proportional einem Zusatzglied $0{,}0581 \log [H^{\cdot}]^2$. [3] Zur Prüfung dieser Beziehung wurde das Fe^{III}/Fe^{II}-Normalpotential unter den Konzentrations- und p_H-Bedingungen der Gleichgewichtsversuche bestimmt. Die Potentiale stellen sich an blanken Platin-Elektroden rasch und auf 0,1 M.V. übereinstimmend

[1]) Man kommt zu diesem Ergebnis durch Gleichsetzen von E und P aus Gleichung I und II. Bei Besprechung der ungepufferten Versuche wird auf diese Gleichung V nochmals zurückzukommen sein.

[2]) Tatsächlich ist diese Bedingung für das p_H und die Fe^{III}/Fe^{II}-Verhältnisse der Gleichgewichtsversuche annähernd erfüllt. Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Redoxpotential und komplexer Bindung des Eisens habe ich in 1,0 n-Acetatpufferlösung bei verschiedenem p_H die Abhängigkeit des Potentials vom Verhältnis Fe^{III}/Fe^{II} geprüft. Innerhalb des untersuchten p_H-Bereiches von 2,4—5,9 zeigte sich, daß bei Verhältnissen $Fe^{III}:Fe^{II} \gtrsim 1$ Gleichung II annähernd erfüllt ist, während für wesentlich kleinere Verhältnisse bei höherem p_H starke Abweichungen eintreten. Nachstehend gebe ich unter P_0 die Normalpotentiale für verschiedenes p_H unter Δ_1 die beobachteten Potential-Erhöhungen, unter Δ_2 die Potential-Erniedrigungen für die Fe^{III}/Fe^{II}-Verhältnisse 19 : 1 bzw. 1 : 19. Theoretisch ist ± 74,5 M.V. zu erwarten.

p_H	5,9	4,7	4,0	3,5	2,4
P_0	249,5	320,0	393,0	474,0	691,0
Δ_1	69,0	76,0	81,0	89,0	92,0
Δ_2	33,5	25,0	31,0	58,0	104,0

[3]) Wenn P in ganzen Volt ausgedrückt werden soll; für M.V. steht 58,1 statt 0,0581.

Digitized by Google

ein. Die folgende Tab. 10 enthält die Potentialwerte, die in Fig. 2 der gestrichelten Kurve II entsprechen.

Tabelle 10.

	I	II	IIa	III	IV
P_0	298,7	400,3	402,7	489,3	651,8

Man erkennt aus der Fig. 2 wiederum die lineare Abhängigkeit des Eisen-Normalpotentials, die der aus Formel IVa eben abgeleiteten nahe entspricht. Eine exaktere Übereinstimmung ist wohl gar nicht zu erwarten, da beide Bedingungen — lineare p_H-Abhängigkeit des Eisenpotentials und vor allem lineare Abhängigkeit vom $\log \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]}$ — nicht streng erfüllt sind.

Der Erwähnung bedarf noch die Bedeutung der in Gleichung IV und IVa auftretenden Konstante A. Bei der Durchrechnung nach dem in Anm. 1, S. 14 gegebenen Verfahren ergibt sich für A der Wert $\frac{E_0 - P_0'}{0{,}0291}$[1] ($E_0$ und P_0' in Volt), A ist also gleich der durch 0,0291 dividierten Differenz des Chinhydron- und des Eisen-Normalpotentials bei p_H 0, wobei es sich im Falle des Eisens natürlich nur um einen extrapolierten Wert handeln kann. Benutzt man die P_0-Werte I—III der Tab. 11 zur Ermittlung von P_0' nach der Beziehung $P_0' = P_0 + 0{,}0581 \log [H^+]$[2], so erhält man als wahrscheinlichsten Wert für P_0 etwa 895 M.V. Da E_0 nach Gleichung Ib, S. 3 und 6 den Wert 703,0 M.V.

Tabelle 11.[2])

$\log K = -6{,}6 + 2 \cdot p_H$.

	p_H	$\log K$ ber.	$\log K$ gef.
I	5,33	4,1	3,88
II	4,13	1,7	2,06
III	3,48	0,4	0,38
IV	2,43	−1,6	−1,1

[1]) Wenn P_0' das Fe-Normal-Potential bei p_H 0 darstellt.

[2]) Für die nachträglich bestimmte Konstante p_H 5,90 ist

$\log K$ ber.	$\log K$ gef.
4,8	4,69

Digitized by Google

hat, so ergibt sich für A etwa $-6{,}6$. Die vorstehende Tab. 11 zeigt, daß sich durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung IV die p_H-Abhängigkeit von K befriedigend darstellen läßt.

Das Gleichgewicht bei Gegenwart von Chinhydron als Bodenkörper wird später bei der Behandlung der Gleichgewichtsverhältnisse in ungepufferter, mineralsaurer Lösung ausführlich besprochen.

4. *Die Temperatur-Abhängigkeit von K.*

Da die im Zusammenhang mit diesen Gleichgewichtsuntersuchungen ausgeführten Autoxydationsversuche, über die im Schlußkapitel berichtet wird, infolge der bei 20° zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit bei 30° ausgeführt werden mußten, so erschien es wichtig, die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur zu kennen. Es wurden daher zwei orientierende Versuche bei p_H 5,33 und 4,13 ausgeführt, die bis auf die erhöhte Temperatur in allem mit den Ansätzen I und II der Tabb. 3 und 4 übereinstimmten. In der nachstehenden Tabelle sind der Raumersparnis halber nur die E- und K-Werte beider Versuchsreihen wiedergegeben.

Tabelle 12.

Q	E_I	E_{II}	K_I	K_{II}
1,0	381,7	454,1	—	—
1,0 (+ Fe)	338,0	427,2	5360	92,2
0,5	334,7	423,5	4910	85,3
0,2	328,6	416,5	4600	80,7
0,1	323,0	409,8	4600	95,5

Mittel $\begin{cases} K_I = 4870 \\ K_{II} = 88{,}4 \end{cases}$

Der Temperatur-Koeffizient $\frac{K_{30°}}{K_{20°}}$ ist im ersten Falle 0,65, im zweiten 0,75. Er deutet darauf hin, daß die Abnahme des Chinhydronpotentials mit steigender Temperatur stärker ist als die des Eisen-Normalpotentials, was in einigen orientierenden Versuchen bestätigt werden konnte. Im übrigen ist der Unterschied der Einzelkonzentrationen in analogen Versuchen bei 20 und 30° nicht bedeutend. Er beträgt im Durchschnitt in Reihe I 10 Proc., in Reihe II 5 Proc., so daß sich also die bei 20° gewonnenen Ergebnisse in erster Annäherung auch auf die Verhältnisse der bei 30° ausgeführten Autoxydationsversuche anwenden lassen.

Digitized by Google

5. *Der Einfluß der Puffersubstanz auf die Gleichgewichtslage.*

Bei der großen Bedeutung, die der komplexen Bindung des Eisens, die ihrerseits wieder einen Ausdruck im Redoxpotential findet, zukommt, erschien es von Interesse, verschiedene Puffersubstanzen, die zugleich auch als Komplexbildner gegenüber dem Eisen auftreten, in die vorliegende Untersuchung einzubeziehen. Die Versuche wurden bei p_H 3,55 ausgeführt, im übrigen entsprachen die Ansätze vollkommen dem Ansatz III, S. 8. An Puffersubstanzen gelangten außer *Essigsäure-Acetat*, *Citronensäure*, *Weinsäure* und *Glykolsäure* im Gemisch mit ihren Natriumsalzen, sowie *Glykokoll–Salzsäure* zur Verwendung. Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte im Falle des Glykokolls und der Glykolsäure nach der früher bei den acetatgepufferten Versuchen angewandten Methode unter Zugrundelegung der Gleichung Ic. Im Falle der Citronensäure und der Weinsäure, bei denen sich für die Gleichgewichtslage außerordentlich kleine Quotienten Chinon/Hydrochinon ergaben, erschienen die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Formel Ic (vgl. S. 3) nicht mehr hinreichend erfüllt, insofern als das Vorhandensein undissoziierten Chinhydrons hier recht merkliche Abweichungen von der Theorie bedingt. Hingegen erwies es sich, daß für diese beiden Säuren wie auch für die Glykolsäure die Beziehung II bei den hier vorkommenden großen Quotienten Fe^{III}/Fe^{II} gut erfüllt ist, wobei für P_0 das Eisen-Normalpotential in der betreffenden Pufferlösung einzusetzen ist. In den angegebenen Fällen wurde daher K aus den Eisen-Potentialkurven, die in Fig. 3 (S. 20) wiedergegeben sind, berechnet. Im übrigen zeigte sich, daß die nach Gleichung Ic und II bestimmten K-Werte bei der Glykolsäure innerhalb der Fehlergrenzen gleich, bei der Weinsäure nur etwa um 15 Proc. voneinander verschieden sind, während sie bei der Citronensäure nicht einmal der Größenordnung nach übereinstimmen. Dies liegt an der großen Unsicherheit, mit der man das Gleichgewichtspotential in der Citratlösung nur bestimmen

Digitized by Google

kann.[1]) Ferrosalz- und Chinonlösung müssen aufs genaueste im Titer übereinstimmen, beim geringsten Überschuß der einen oder anderen Komponente tritt langsames Ansteigen oder Fallen des Potentials um mehrere Centivolt ein.

Auch die Gleichgewichtswerte von Glykokoll-Lösungen werden leicht fehlerhaft, da wohl infolge einer auch äußerlich an zunehmender Violettfärbung erkenntlichen Reaktion zwischen Chinon und Glykokoll ein langsames Absinken der Gleichgewichtspotentiale erfolgt, dem sich nur teilweise durch rasches Arbeiten begegnen läßt.

Die nachfolgenden Tabb. 13a und 13b für Citronensäure und Weinsäure, die unter Zugrundelegung des Eisenpotentials berechnet wurden, enthalten unter Q wie früher das anfängliche Verhältnis Chinon/Hydrochinon, das durch Zugabe steigender Mengen festen Hydrochinons zur stets gleichen Chinonlösung eingestellt wurde. P stellt den abgelesenen Potentialwert dar, aus dem meist graphisch unter Zuhilfenahme von Fig. 3 der Quotient Fe^{III}/Fe^{II} ermittelt wurde. Es folgen dann das Quadrat dieses Wertes, die Fe^{II}-Konzentration, die Chinon-Konzentration ($= {}^1/_2(Fe^{II})$) und schließlich die Gesamtkonzen-

Tabelle 13a.
Citronensäure.

Q	P	$\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	Fe^{II}	Ch	Ch+Hd	K
1,0	501,0	—	—	—	—	—	—
1,0 (+ Fe)	407,5	272	$7{,}4 \times 10^4$	$1{,}84 \times 10^{-3}$	$0{,}92 \times 10^{-3}$	0,5	$4{,}02 \times 10^{7}$
0,5	403,0	229	$5{,}25 \times 10^4$	$2{,}17 \times 10^{-3}$	$1{,}09 \times 10^{-3}$	0,75	$3{,}63 \times 10^{7}$
0,2	396,0	176	$3{,}1 \times 10^4$	$2{,}84 \times 10^{-3}$	$1{,}42 \times 10^{-3}$	1,5	$3{,}27 \times 10^{7}$

Tabelle 13b.
Weinsäure.

1,0	499,5	—	—	—	—	—	—
1,0 (+ Fe)	436,0	66,8	$4{,}45 \times 10^3$	$7{,}38 \times 10^{-3}$	$3{,}69 \times 10^{-3}$	0,5	$6{,}03 \times 10^{6}$
0,5	433,5	60,3	$3{,}62 \times 10^3$	$8{,}15 \times 10^{-3}$	$4{,}08 \times 10^{-3}$	0,75	$6{,}65 \times 10^{6}$
0,2	428,0	49,5	$2{,}45 \times 10^3$	$9{,}90 \times 10^{-3}$	$4{,}95 \times 10^{-3}$	1,5	$7{,}41 \times 10^{6}$

[1]) Auch Biilmann hat festgestellt [A. ch. [9] 15, 127 (1921)], daß das Potential einer Chinhydron-Elektrode in reiner Citrat-Lösung von p_H 5 mit der Zeit veränderlich ist.

Digitized by Google

tration an Chinon + Hydrochinon, die in diesem Falle infolge des minimalen Chinonanteils praktisch als Hydrochinon-Konzentration in Gleichung III eingesetzt werden darf. Sämtliche Konzentrationen sind der einfacheren Rechnung wegen wieder in Millimol/40 ccm ausgedrückt.

Die Bezeichnungen der Tabb. 13c und 13d, bei deren Aufstellung das Chinhydronpotential die Grundlage bildete, entsprechen vollkommen denen der früher gebrachten Tabb. 3—6.

Tabelle 13c.

Glykolsäure.

Q	E	Q'	Ch+Hd	Ch	Fe^{III}	Fe^{II}	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	K
1,0	500,4	—	—	—	—	—	—	—
1,0 (+Fe)	457,3	0,0332	0,5	0,0160	0,468	0,0320	213	$6{,}44 \times 10^{3}$
0,5	454,0	0,0248	0,75	0,0181	0,464	0,0362	164	$6{,}62 \times 10^{3}$
0,2	447,3	0,0150	1,5	0,0222	0,456	0,0444	103	$6{,}85 \times 10^{3}$

Tabelle 13d.

Glykokoll.

1,0	499,5	—	—	—	—	—	—	—
1,0 (+Fe)	498,0	0,894	0,5	0,236	0,028	0,472	$3{,}52 \times 10^{-3}$	$3{,}94 \times 10^{-3}$
0,5	490,3	0,470	0,75	0,240	0,020	0,480	$1{,}74 \times 10^{-3}$	$3{,}70 \times 10^{-3}$
0,2	478,7	0,193	1,5	0,243	0,014	0,486	$0{,}83 \times 10^{-3}$	$4{,}30 \times 10^{-3}$

In der folgenden Tab. 14 werden unter K_M die Mittelwerte der vorstehend berechneten Gleichgewichtskonstanten

Tabelle 14.

Puffer	K_M	P_0	K'
Citrat	$3{,}65 \times 10^{7}$	254,0	30×10^{7}
Tartrat	$6{,}70 \times 10^{5}$	331,0	$6{,}6 \times 10^{5}$
Glykolat	$6{,}65 \times 10^{3}$	383,0	10×10^{3}
Acetat	$2{,}40 \times 10^{0}$	489,3	$2{,}4 \times 10^{0}$
Glykokoll	$3{,}98 \times 10^{-3}$	547,0	$6{,}3 \times 10^{-3}$ $(2{,}4 \times 10^{-2})$ [1]

[1]) Dieser Wert wurde mit dem aus der Kurvenneigung im Potentialgebiet der Gleichgewichtsversuche extrapolierten P_0-Wert 580,0 berechnet, da die experimentell bestimmte Kurve in der Nähe des Normalpotentials nicht mehr die der Theorie entsprechende Neigung besitzt. Der in Klammern gesetzte Wert berechnet sich aus $P_0 = 547{,}0$.

Digitized by Google

einschließlich derjenigen für Acetatlösung gegeben; unter P_0 ist das Normalpotential einer Eisensalzlösung von gleicher Eisen- und Pufferkonzentration wie sie in den Gleich-

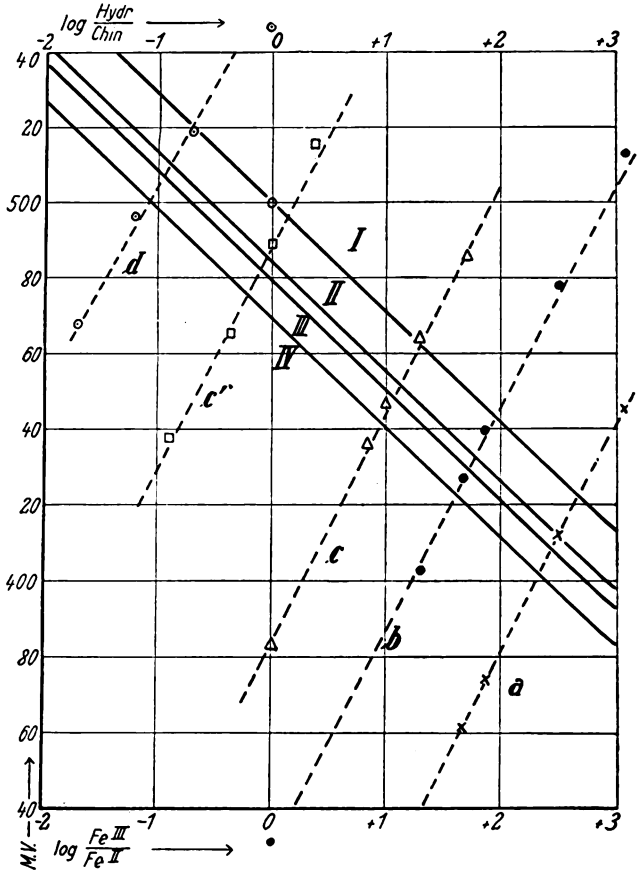


Fig. 3. Potential-Kurven bei p_H 3,55.

I—IV Chinon-Hydrochinon. c Fe^{III}/Fe^{II} in Glykolat.
a Fe^{III}/Fe^{II} in Citrat. c′ „ „ Acetat.
b „ „ Tartrat. d „ „ Glykokoll.

gewichtsversuchen zur Verwendung kam, verzeichnet. K' stellt den Wert für die Gleichgewichtskonstante dar, der durch Gleichsetzen von E und P in Gleichung Ic und IIa also unter der Annahme der Gültigkeit der Nernst-

Digitized by Google

Petersschen Beziehung sowohl für das Chinhydron- als das gepufferte Eisen-System erhalten wurde.

Die Tabelle läßt zunächst die enorm starke Abhängigkeit von K_M von der verwendeten Puffersubstanz erkennen, wobei sich zwischen Citrat- und Glykokoll-Pufferung eine Differenz von rund 10 Zehnerpotenzen für K_M ergibt. Dabei entspricht einer kontinuierlichen Abnahme von K_M in der angegebenen Richtung vom Citrat zum Glykokoll eine kontinuierliche Steigerung von P_0 in der gleichen Richtung. Ein Vergleich von K' mit K_M zeigt gute, größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit Ausnahme der Werte des Citratversuchs, bei dem die Unsicherheit der Potentialeinstellung die Hauptursache der Schwankung ist.

Die Verhältnisse werden noch deutlicher in der vorstehenden Fig. 3, in der das Potential gepufferter Eisensalzlösungen in seiner Abhängigkeit vom $\log \frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$ wiedergegeben ist. Die eingezeichneten Punkte sind experimentell bestimmt worden. Ferner ist in der Figur das Chinon-Hydrochinon-Potential im reziproken Maßstab, also abhängig vom $\log \frac{\text{Hydrochinon}}{\text{Chinon}}$ eingetragen. Dabei entspricht hinsichtlich ihrer Lage zu den Eisenkurven die oberste der vier Parallelkurven einem System, in dem äquivalente Mengen von Chinon und Fe^{II}-Salz (ohne weiteren Hydrochinonzusatz) zur Umsetzung gelangten. Die drei folgenden Kurven entsprechen den Konzentrationsbedingungen der Gleichgewichtsversuche. Die Schnittpunkte der Chinon-Hydrochinon-Kurven mit den Eisenkurven stimmen im allgemeinen auf einige Millivolt mit den tatsächlich beobachteten Gleichgewichtspotentialen überein. Auch die befriedigende Übereinstimmung von K_M und K' findet hierin eine hinreichende Erklärung.

Auf die Bedeutung, welche der Gleichgewichtslage im Eisen-Chinon-System für die Erklärung der Autoxydationserscheinungen gepufferter Lösungen zukommt, wird im Schlußkapitel (S. 29) nochmals eingegangen werden.

Digitized by Google

B. Das Gleichgewicht in ungepufferter Lösung.

1. *Elektrometrische Messungen.*

Die theoretischen Grundlagen für die Bestimmung des Gleichgewichts in ungepufferter Lösung sind bereits früher (S. 5) dargelegt worden. Als „Maßpotential" diente aus den dort angegebenen Gründen das Fe^{III}/Fe^{II}-Potential, das sich in einem p_H-Bereich von etwa 4 bis 0 als praktisch p_H-unabhängig und zudem der Nernst-Petersschen Beziehung (II) exakt entsprechend erwies.

Die Konzentrationsverhältnisse in den Ausgangslösungen entsprachen wieder denen der gepufferten Ansätze. Bei einem Gesamtvolumen von 40 ccm enthielten Lösung I und II je 5 ccm einer $^n/_{10}$-Hydrochinon- und $^n/_{10}$-Chinon-Lösung neben 5 ccm einer $^m/_{10}$-Ferrosulfat-Lösung. Lösung III—V enthielten statt dessen 10 ccm $^n/_{10}$-Hydrochinon- neben 5 ccm $^m/_{30}$-Ferrisulfat-Lösung, so daß demnach sowohl die Eisen- als auch die Gesamtkonzentration an Hydrochinon + Chinon in allen Ansätzen gleich war. An Säurezusatz erhielten (in ccm):

Lösung	I	II	III	IV	V
	—	0,5 $^n/_{10}$-H_2SO_4	—	6,5 $^n/_1$-H_2SO_4	20 4 n-H_2SO_4

Dabei ist jedoch zu bedenken, daß durch die Reaktion des Fe^{III} mit dem Hydrochinon noch wechselnde Mengen H_2SO_4 frei werden und zwar, wie sich aus den späteren Versuchen ergab, in III etwa 5, in IV etwa 4 und in V etwa 3 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4, so daß die Gesamtacidität der Lösungen von I—V also kontinuierlich ansteigt. Für das p_H der Lösungen nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung ergab sich nach der später noch mitzuteilenden Bestimmungsmethode

I	II	III	IV	V
4,13	3,05	2,08	0,99	0,00

Die Bestimmung der Eisenpotentiale erfolgte unter den gleichen Konzentrations- und Aciditätsbedingungen ohne den Zusatz von Hydrochinon und Chinon. Es wurde bei einem p_H stets das Potential der drei Fe^{III}/Fe^{II}-Verhältnisse 20:1, 1:1 und 1:20 ermittelt. Die experimentell gefundenen Potentialwerte für Fe^{III}/Fe^{II} wie 20:1 und 1:20 stimmten mit den aus dem Normalpotential auf Grund der Formel IIa berechneten meist auf weniger als 1 Millivolt

Digitized by Google

überein. Nachstehend sind die Werte für das Eisen-Normalpotential in den Lösungen I—V verzeichnet (in Millivolt):

I	II	III	IV	V
673,3	677,0	681,0	680,0	680,0

Man erkennt, daß tatsächlich innerhalb des untersuchten p_H-Bereichs P_0 praktisch konstant ist (vgl. Kurve III, Fig. 2). Der geringe Abfall von P_0 mit steigendem p_H rührt von zunehmender Hydrolyse und damit Konzentrationsverminderung des Ferri-Ions her. Die Konstanz von P_0 in den am stärksten sauren Lösungen scheint übrigens teilweise durch Kompensation entgegengesetzter Einflüsse bedingt zu sein, da in diesen Lösungen das Diffusionspotential H_2SO_4/KCl nicht unbeträchtliche negative Werte annehmen dürfte, die dem weiteren Ansteigen von P_0 entgegenwirken. Für die vorliegenden Untersuchungen stört jedoch dieser durch das Diffusionspotential bedingte Fehler nicht, da er wohl in fast gleicher Größe in die Gleichgewichtsversuche eingeht.[1])

Die Ausführung und Auswertung der Potentialmessungen geschah in der früher beschriebenen Weise.

Nach Messung des Potentials der Ausgangslösung wurden nacheinander 27,5, 27,5 und 82,5 mg festes Hydrochinon zugegeben und nach jedem Zusatz wieder das Potential gemessen. Die Gesamtkonzentrationen an Hydrochinon + Chinon betrugen also in einer Versuchsreihe 0,5, 0,75, 1,0 und 1,75 Millimol pro 40 ccm. Sie sind in den folgenden Tabellen an erster Stelle verzeichnet, P ist das Gleichgewichtspotential, Δ die Differenz $P_0 - P$, aus der $\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$ ermittelt wird. Die übrigen Abkürzungen haben die früher gegebene Bedeutung. Bei der extremen, ganz zugunsten von Fe^{II} + Chinon verschobenen Gleichgewichtslage in den Ansätzen I—III erübrigt sich eine gesonderte Ermittlung von [Hydrochinon] und [Chinon]. Der Quotient Hydro-

[1]) Eine Überschlagsrechnung auf Grund der Hendersonschen Gleichung für das Diffusionspotential ergab für das Potential 2 n-H_2SO_4/3,5 n-KCl etwa 10, für 0,175 n-H_2SO_4/3,5 n-KCl etwa 4 M.V.; um diese Beträge wären also die abgelesenen Potential-Werte zu erhöhen. Die p_H-Werte der Ansätze IV und V würden sich dadurch um 0,17 bzw. 0,07 erniedrigen.

Digitized by Google

chinon/Chinon ist hier mit vollkommen genügender Annäherung gleich $\frac{[Hd + Ch] - 0{,}25}{0{,}25}$. [1])

Tabelle 15 (I).

Hd+Ch	P	Δ	$\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	$\frac{Hd}{Ch}$	K
0	673,3	—	—	—	—	—
0,5	463,0	210,3	$2{,}40 \times 10^{-4}$	$5{,}75 \times 10^{-8}$	~1,0	$5{,}75 \times 10^{-8}$
0,75	454,0	219,3	$1{,}70 \times 10^{-4}$	$2{,}89 \times 10^{-8}$	~2,0	$5{,}80 \times 10^{-8}$
1,0	448,8	224,5	$1{,}38 \times 10^{-4}$	$1{,}90 \times 10^{-8}$	~3,0	$5{,}73 \times 10^{-8}$
1,75	440,5	232,8	$0{,}97 \times 10^{-4}$	$0{,}93 \times 10^{-8}$	~6,0	$5{,}80 \times 10^{-8}$

Mittel: $K = 5{,}77 \times 10^{-8}$.

Tabelle 16 (II).

0	677,0	—	—	—	—	—
0,5	526,0	151,0	$2{,}51 \times 10^{-3}$	$6{,}31 \times 10^{-6}$	~1,0	$6{,}31 \times 10^{-6}$
0,75	517,0	160,0	$1{,}77 \times 10^{-3}$	$3{,}13 \times 10^{-6}$	~2,0	$6{,}32 \times 10^{-6}$
1,0	512,0	165,0	$1{,}45 \times 10^{-3}$	$2{,}09 \times 10^{-6}$	~3,0	$6{,}30 \times 10^{-6}$
1,75	503,2	173,8	$1{,}02 \times 10^{-3}$	$1{,}03 \times 10^{-6}$	~6,0	$6{,}32 \times 10^{-6}$

Mittel: $K = 6{,}31 \times 10^{-6}$.

Tabelle 17 (III).

0	681,0	—	—	—	—	—
0,5	582,0	99,0	$1{,}97 \times 10^{-2}$	$3{,}89 \times 10^{-4}$	~1,0	$3{,}89 \times 10^{-4}$
0,75	573,0	108,0	$1{,}38 \times 10^{-2}$	$1{,}90 \times 10^{-4}$	~2,0	$3{,}82 \times 10^{-4}$
1,0	568,0	113,0	$1{,}13 \times 10^{-2}$	$1{,}28 \times 10^{-4}$	~3,0	$3{,}85 \times 10^{-4}$
1,75	558,7	122,3	$0{,}79 \times 10^{-2}$	$0{,}62 \times 10^{-4}$	~6,0	$3{,}71 \times 10^{-4}$

Mittel: $K = 3{,}82 \times 10^{-4}$.

Tabelle 18 (IV).

Hd+Ch	P	Δ	$\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	Fe^{II}	Ch	Hd	K
0	680,0	—	—	—	—	—	—	—
0,5	641,0	39,0	$2{,}13 \times 10^{-1}$	$4{,}52 \times 10^{-2}$	0,412	0,206	0,294	$6{,}48 \times 10^{-1}$
0,75	634,0	46,0	$1{,}61 \times 10^{-1}$	$2{,}60 \times 10^{-2}$	0,431	0,215	0,535	$6{,}49 \times 10^{-1}$
1,0	629,5	50,5	$1{,}35 \times 10^{-1}$	$1{,}83 \times 10^{-2}$	0,441	0,220	0,780	$6{,}48 \times 10^{-1}$
1,75	621,0	59,0	$0{,}97 \times 10^{-1}$	$0{,}93 \times 10^{-2}$	0,456	0,228	1,522	$6{,}47 \times 10^{-1}$

Mittel: $K = 6{,}48 \times 10^{-2}$.

[1]) Aus dem ersten und dem letzten Gleichgewichtspotential jeder Reihe sowie den zugehörigen Hydrochinon/Chinon-Werten wurde auf

Digitized by Google

Tabelle 19 (V).

Hd+Ch	P	Δ	$\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	Fe^{II}	Ch	Hd	K
0	680,0	—	—	—	—	—	—	—
0,5	687,8	−7,8	1,36	1,85	0,212	0,106	0,394	6,88
0,75	683,2	−3,2	1,14	1,29	0,234	0,117	0,633	6,95
1,0	680,3	−0,3	1,01	1,01	0,249	0,125	0,875	7,07
1,75	673,8	6,2	0,80	0,63	0,278	0,139	1,611	7,02

Mittel: $K = 6{,}98$.

Bei der Betrachtung der Tabellen fällt zunächst die außerordentlich gute Übereinstimmung der K-Werte innerhalb einer Versuchsreihe auf, die wesentlich besser ist als früher bei den gepufferten Ansätzen. Dies liegt im wesentlichen daran, daß hier der Quotient $\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$, der ins Quadrat erhoben wird und darum gegen Fehler besonders empfindlich ist, direkt bestimmt und nicht aus Differenzen ermittelt wird. Zudem ist der Proportionalitätsfaktor der Gleichung II für das Eisensystem doppelt so groß wie derjenige der Gleichung Ic für das Chinhydronsystem. So kommt es, daß beispielsweise im Ansatz III, p_H 2,08 ein Ablesungsfehler von 0,2 M.V. einen Fehler von höchstens 0,8 Proc. in der Gleichgewichtskonstanten bedingt.[1])

Ferner erkennt man, daß die p_H-Abhängigkeit von K der bei den gepufferten Versuchen beobachteten entgegengesetzt ist. Wir haben hier die Realisierung des S. 14 besprochenen Falles, daß das Eisenpotential vom p_H unabhängig ist bei normaler p_H-Abhängigkeit des Chinon–

Grund von Gleichung I auch das p_H der Ansätze bestimmt. Die beiden Werte stimmten in 3 Fällen theoretisch (auf 0,01 Einheiten) überein, die größte Abweichung im Versuch V war 0,02. Nach Zugabe des Eisens ist also das p_H der Lösungen konstant, so daß K prinzipiell auch mit Hilfe des Chinon–Hydrochinon-Potentials nach Gleichung Ic bestimmt werden könnte.

[1]) Bei derartig kleinen Abweichungen von der Ganzzahligkeit wurden in den vorstehenden Tabellen daher häufig die P-Werte auf- oder abgerundet.

Digitized by Google

Hydrochinonpotentials. Nach dem dort Gesagten wäre für diesen Fall eine Beziehung zu erwarten von der Form

V $$\log K = A' - 2 \cdot p_H,$$

worin A' gleich $\frac{E_0 - P_0}{0{,}0291}$ (E_0 und P_0 in Volt), im vorliegenden Beispiel also $+0{,}79$ ist.

Die folgende Tabelle bringt eine Gegenüberstellung der nach Gleichung V berechneten und der tatsächlich gefundenen Werte von $\log K$.

Tabelle 20.

$\log K = +0{,}79 - 2 \cdot p_H$.

p_H	$\log K$ ber.	$\log K$ gef.
4,13	−7,47	−7,24
3,05	−5,31	−5,20
2,08	−3,37	−3,42
0,99	−1,19	−1,19
0,00	+0,79	+0,84

Die Übereinstimmung entsprechender K-Werte ist sehr gut; Kurve II in Fig. 1 bringt diese gute Übereinstimmung auch bildlich zum Ausdruck.

2. *Das Gleichgewicht bei Gegenwart von Chinhydron als Bodenkörper.*

Da ein Teil der früheren Autoxydationsversuche im heterogenen Medium mit Chinhydron als fester Phase ausgeführt worden war, so wurden an einem Beispiel die Gleichgewichtsverhältnisse auch für diesen Fall studiert. Als Ausgangslösung diente stets Ansatz III, für den sich K zu $3{,}82 \times 10^{-4}$ ergeben hatte.

Nach einer ersten Potentialmessung zur Kontrolle von K wurden solche Mengen an festem Hydrochinon zu den einzelnen Ansätzen gegeben, daß diese hiervon bzw. an Hydrochinon + Chinon 2,5, 3,25, 4,0 und 4,75 Millimole enthielten. Da die Übersättigung dieser Lösungen an Chinhydron längere Zeit anhält, so konnten die Potentiale der homogenen Lösungen noch bequem gemessen werden. Sie sind, ebenso wie die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten, in Tab. 21 zusammengestellt. Nach Ablauf einiger Stunden war die Ausscheidung

Digitized by Google

des Chinhydrons beendet, was an konstanter Potentialeinstellung erkannt werden konnte. Nach deren Ermittlung wurde das ausgeschiedene Chinhydron abfiltriert und jodometrisch bestimmt.[1]) Die Werte sind in Kubikzentimetern in der Tabelle 22 unter der Bezeichnung Chd' vermerkt. Die folgende Rubrik enthält sie in Millimol/40 ccm umgerechnet (Chd). Durch Subtraktion von 0,25 erhält man das in Lösung verbliebene Chinon (Ch). Schließlich findet sich noch der Quotient Hydrochinon/Chinon für die Gleichgewichtslösung verzeichnet.

Tabelle 21.

Hd+Ch	P	Δ	$\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)^2$	$\frac{Hd}{Ch}$	K
0	681,0	—	—	—	—	—
2,5	554,6	126,4	$6{,}66 \times 10^{-3}$	$4{,}42 \times 10^{-5}$	~ 9,0	$3{,}98 \times 10^{-4}$
3,25	551,0	130,0	$5{,}75 \times 10^{-3}$	$3{,}30 \times 10^{-5}$	~ 12,0	$3{,}96 \times 10^{-4}$
4,0	546,7	134,3	$4{,}90 \times 10^{-3}$	$2{,}40 \times 10^{-5}$	~ 15,0	$3{,}61 \times 10^{-4}$
4,75	544,9	136,1	$4{,}55 \times 10^{-3}$	$2{,}07 \times 10^{-5}$	~ 18,0	$3{,}72 \times 10^{-4}$

Mittel: $K = 3{,}82 \times 10^{-4}$.

Tabelle 22.

d+Ch	P	Δ	$\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$	$\left(\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}\right)$	Chd'	Chd	Ch	$\frac{Hd}{Ch}$	K
0	681,0	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	550,0	131,0	$5{,}59 \times 10^{-3}$	$3{,}12 \times 10^{-5}$	1,52	0,076	0,174	12,9	$4{,}03 \times 10^{-4}$
3,25	543,0	138,0	$4{,}17 \times 10^{-3}$	$1{,}74 \times 10^{-5}$	2,21	0,110	0,139	21,4	$3{,}74 \times 10^{-4}$
4,0	538,6	142,4	$3{,}52 \times 10^{-3}$	$1{,}24 \times 10^{-5}$	2,59	0,129	0,121	31,0	$3{,}85 \times 10^{-4}$
4,75	533,5	147,5	$2{,}89 \times 10^{-3}$	$0{,}84 \times 10^{-5}$	3,00	0,150	0,100	45,0	$3{,}75 \times 10^{-4}$

Mittel: $K = 3{,}84 \times 10^{-4}$.

Der Vergleich der beiden Tabellen zeigt, daß die Gegenwart des Bodenkörpers die Konstante des Lösungsgleichgewichts in keiner Weise berührt. Der einzige Unterschied besteht in einem stärkeren Absinken des Gleichgewichtspotentials in den Versuchen mit Chinhydronausscheidung. Dies ist erklärlich, da in den vorliegenden Ansätzen durch das Ausfallen von Chinhydron die prozentische Verarmung der Lösung an Chinon größer ist als diejenige an Hydro-

[1]) Vgl. Kolthoff, Maßanalyse II, S. 434 (1928).

Digitized by Google

chinon. Die in unserem Falle durch die Chinhydronausscheidung eintretende Potentialsenkung veranlaßt das Eisensystem zu erneuter, wenn auch absolut genommen nur mehr minimaler Chinonbildung, bis schließlich ein beiden Systemen genügendes Endpotential erreicht ist.

Die Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse in homogener Lösung ermöglicht nun auch die Berechnung der Bodenkörpermenge (im folgenden mit a bezeichnet), vorausgesetzt, daß man noch die Dissoziationskonstante C des Chinhydrons sowie die Löslichkeit u des undissoziierten Chinhydrons kennt.

Die Dissoziationskonstante C ist von Sörensen[1]) und Mitarbeitern für ein p_H von ungefähr 2 bei 18° zu etwa 263 (ausgedrückt in Millimol/Liter) bestimmt worden; aus den Untersuchungen von Granger und Nelson[2]) berechnet sich für 25° ein Wert von etwa 275, die Temperaturabhängigkeit von C scheint also nur unbedeutend zu sein. Im folgenden wurde mit dem Wert $C = 270$ gearbeitet. Die Größe u ist, gleichfalls von Sörensen, für 18° zu rund 0,56 Millimol/Liter bestimmt worden wiederum bei p_H 2, für 25° geben Luther und Leubner den Wert 1,3, Granger und Nelson 1,25 für wäßrige Lösungen, Biilmann 1,26 für p_H etwa 2. Für die folgenden Berechnungen wurde der intrapolierte Wert 0,75 verwendet. Setzt man diesen Wert in die Dissoziationsgleichung des Chinhydrons ein, so ergibt sich in guter Übereinstimmung der obige C-Wert 270. Wählt man beispielsweise die Konzentrationsbedingungen der 4 Versuche in Tab. 22, so findet man für

$$C = \frac{[\mathrm{Hd} - u][\mathrm{Ch} - u]}{u}$$ 270, 269, 282, 261, im Mittel also 270.

Diese Beziehung muß für die Lösung auch beim Vorliegen eines Bodenkörpers erfüllt sein. Für diesen Fall gilt also:

$$C = \frac{[\mathrm{Hd} - 0{,}75 - a][\mathrm{Ch} - 0{,}75 - a]}{0{,}75},$$

woraus a ermittelt werden kann.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Hd- und Ch-Werte (in Millimol/Liter) für die 4 Ansätze der letzten beiden Tabellen, ferner die daraus berechneten Werte für a in Millimol/Liter und in Millimol/40 ccm (a_{40}) in Gegenüberstellung zu den gefundenen Zahlen.

---

[1]) A. ch. [9] 16, 300 (1921). [2]) Am. Soc. 43, 1401 (1921).

Digitized by Google

Tabelle 23.

Hd	Ch	a	a_{40} ber.	a_{40} gef.
56,25	6,25	1,75	0,070	0,076
75,0	6,25	2,70	0,108	0,110
93,75	6,25	3,25	0,130	0,129
112,5	6,25	3,70	0,148	0,150

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen a-Werte ist in Anbetracht der Unsicherheit, mit der C und u für 20° bekannt sind, und der erfolgten Aufrundung der Chinonwerte überraschend gut. Damit ist gezeigt, daß prinzipiell, bei Gültigkeit der Nernst-Petersschen Beziehung, die Kenntnis von E_0, P_0, C und u genügt, um den Endzustand eines Hydrochinon-Eisen-Systems bei beliebiger Ausgangskonzentration der Reaktionsteilnehmer vorauszuberechnen.

Die Temperaturabhängigkeit von K wurde in den Ansätzen II und III auf S. 22 zwischen 20 und 30° geprüft.

Für K_{II} ergab sich bei 30° ein Mittelwert von $4{,}07 \times 10^{-6}$, für K_{III} ein solcher von $2{,}19 \times 10^{-4}$. Der Temperaturkoeffizient $\frac{K_{30}}{K_{20}}$ ist im ersten Falle 0,65, im zweiten 0,57.

C. Beziehungen zwischen Gleichgewichtslage und Autoxydationserscheinungen.

Im folgenden sollen die bisherigen Ergebnisse der Untersuchung zur Erklärung gewisser Erscheinungen herangezogen werden, die schon früher bei der Autoxydation von Hydrochinon und Chinon enthaltenden Systemen beobachtet worden waren. So läßt sich ein Teil jener Beobachtungen, die seinerzeit unter dem Sammelbegriff der „Chinonhemmung" zusammengefaßt worden waren, sicher auf Fragen des Gleichgewichts zurückführen. Es war beispielsweise beobachtet worden, daß die Autoxydation einer Weinsäure–Tartrat-Lösung von p_H 3,5 in Gegenwart von Fe^{II} durch Zusatz der äquivalenten Menge Chinon praktisch vollständig gehemmt wird.[1]) Nun zeigt eine Überschlags-

[1]) A. **464**, 139 (1928).

Digitized by Google

rechnung auf Grund der S. 18 für Weinsäure von diesem p_H bestimmten Konstante, daß in einer derartigen Lösung nur etwa 1 Proc. des Gesamteisens in der zweiwertigen Stufe vorhanden sein kann. Die sehr erhebliche Geschwindigkeit, mit der Chinon Fe^{II} oxydiert, schaltet die Konkurrenz des Sauerstoffs völlig aus. Auch die äußerst geringe Wirksamkeit, die Fe^{II} als Oxydationskatalysator gegenüber Chinon in acetatgepufferter Lösung von p_H 5 entfaltet[1]), ist wohl zum Teil auf die für Fe^{II} sehr ungünstige Gleichgewichtslage zurückzuführen. Bei dem seinerzeit gewählten Verhältnis Chinon/Fe^{II} = 2 ergibt sich für $K = 2500$ (p_H 5), daß auch in diesem Falle nur etwas über 1 Proc. des Gesamteisens als Fe^{II} im Gleichgewicht vorliegt.[2])

Größtenteils durch die Gleichgewichtsverhältnisse läßt sich auch die Wirkung des Chinons bei der Autoxydation des Hydrochinons selbst erklären. Die früheren Befunde wurden nochmals kontrolliert durch Versuche bei 30°, die durchweg bei Gegenwart von reinem Sauerstoff im homogenen Milieu ausgeführt waren. Das p_H war (abgerundet) 5,9, 5,3, 4,1 und 3,5, die Ansätze entsprachen denen der Tabb. 2a—5 mit $Q = 0{,}2$.[3]) Die Fe^{II}-Versuche enthielten auch noch das Äquivalent Chinon durch Hydrochinon ersetzt. Das Sauerstoff-Äquivalent des Fe^{II} betrug, da stets nur $^1/_4$ des Originalansatzes, also 10 ccm, in den Barcroft-Warburgschen Gefäßen geschüttelt werden konnte, 700 cmm O_2. Bei p_H 5,9 war nach etwa $1^1/_2$, bei p_H 5,3 nach etwa $2^1/_2$ Stunden Gleichheit vom Fe^{II}- und Fe^{III}-Versuch erreicht, nach anfänglicher verstärkter O_2-Aufnahme im Fe^{II}-Versuch, die im ersten Falle dem 1,4-, im zweiten dem 1,9fachen des Fe^{II}-Äquivalentes entsprach. Bei p_H 4,1 war die Sauerstoff-Aufnahme innerhalb der ersten 30 Minuten im Fe^{II}-

[1]) a. a. O. S. 168.

[2]) Die O_2-Aufnahme in glykokollgepufferter Lösung von p_H 3,5 betrug ein Vielfaches derjenigen im acetatgepufferten Ansatz. Dabei spielt wohl die zwischen Chinon und Glykokoll eintretende Reaktion eine wichtige Rolle. Vgl. dazu S. 18; ferner B. 43, 525 (1910); Am. Soc. 46, 2540 (1924).

[3]) Diese Ansätze werden im folgenden stets als Fe^{III}-Versuche bezeichnet, im Gegensatz zu den chinonfreien Fe^{II}-Versuchen.

Digitized by Google

Versuch 23 mal, bei p_H 3,5 9 mal größer als im Fe^{III}-Versuch und auch nach 6 Stunden noch standen die stündlichen Sauerstoff-Aufnahmen im Verhältnis 3 bzw. 4:1.

Die folgende Tabelle stellt die Sauerstoff-Aufnahmen (in cmm) der einzelnen Ansätze nochmals zusammen.

Tabelle 24.

t (Min.)	p_H 5,9		p_H 5,3		p_H 4,1		p_H 3,5	
	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}
30	1035	170	1130	120	800	35	240	25
60	1190	250	1400	210	1350	60	500	40
90	1280	300	1560	300	1770	120	720	60
120	1350	350	1720	420	2100	170	930	100
180	1450	435	1980	580	2670	260	1340	150
240	1530	490	2100	730	3050	370	1600	205
300	1590	535	2270	865	3400	480	1900	280
360	1640	570	2420	1000	3700	590	2170	340

Der Verlauf der Versuche p_H 5,9 und 5,3 steht mit den Gleichgewichtsbestimmungen in Übereinstimmung, allein für p_H 4,1 und 3,5 ergeben sich Schwierigkeiten. Nach Tabb. 4 und 5 verhalten sich die Anfangskonzentrationen an Fe^{II} im analogen Fe^{II}- und Fe^{III}-Versuch bei p_H 4,1 wie 1:0,29, bei p_H 3,5 wie 1:0,64. Der Unterschied der Fe^{II}-Konzentrationen steht in keinem Verhältnis zur Differenz der Sauerstoff-Aufnahmen. Vielleicht tragen die folgenden Überlegungen etwas zur Klärung dieser Frage bei. Die größere Mengen Chinon enthaltenden Systeme sind hinsichtlich ihres Fe^{II}-Gehaltes gleichsam gepuffert. Wird ein geringer Teil des Fe^{II} durch O_2 oxydiert, so tritt in sehr rascher Reaktion, wie später gezeigt wird, Reduktion des Fe^{III} durch das vorhandene Hydrochinon ein unter Bildung des Äquivalents an Chinon. Das nach der wohlbegründeten Annahme von Wieland und Franke[1]) bei der Autoxydation des Fe^{II} gebildete Hydroperoxyd oxydiert seinerseits einen ungefähr äquivalenten Anteil des Chinons weiter. Alles in allem wird bei einem Überschuß an Hydrochinon das

[1]) a. a. O. S. 225.

Digitized by Google

Verhältnis Hydrochinon/Chinon ebenso wie das Verhältnis Fe^{III}/Fe^{II} nicht wesentlich geändert, das Potential eines derartigen Systems bleibt innerhalb gewisser Grenzen auch bei der Autoxydation konstant, wie dies später noch experimentell nachgewiesen werden wird. Ein nur aus Fe^{II} und Hydrochinon bestehendes System zeigt nun ein sehr tiefes Redoxpotential und damit erhöhte Autoxydationsbereitschaft. Bei der Autoxydation treten die oben geschilderten Erscheinungen auf, die zu Anfang gebildete kleine Chinonmenge wird zum größten Teil wieder wegoxydiert, so daß es nie zu einer Angleichung dieses Systems an das zu Anfang schon größere Mengen Chinon enthaltende kommt. Dementsprechend bleibt das Redoxpotential des reinen Fe^{II}-Systems dauernd wesentlich tiefer. Da in solchen Fällen das Fe^{II} nicht nur die Rolle des Autoxydationskatalysators, sondern auch einer integrierenden Gleichgewichtskomponente spielt, so ist es wohl prinzipiell verständlich, daß durch Addition beider Funktionen eine mehr als proportionale Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Fe^{II}-Konzentration auftritt.

Eine wichtige Frage, auf die im vorangehenden schon angespielt wurde, ist es nun, ob das unter Stickstoff gemessene Gleichgewichtspotential auch tatsächlich das Potential der sich autoxydierenden Lösung ist und ob dementsprechend die berechnete Fe^{II}-Konzentration auch bei Gegenwart von Sauerstoff sich einstellen wird. Die Frage, ob dies der Fall ist oder nicht, hängt offenbar von 2 Geschwindigkeitsgrößen ab: der Autoxydationsgeschwindigkeit des Fe^{II} und der Reduktionsgeschwindigkeit des Fe^{III}. Ist die letztere dauernd größer als die erste — dies wird am ehesten in stärker saurer Lösung der Fall sein —, dann ist Konstanz des Gleichgewichtspotentials auf dem berechneten Wert wahrscheinlich. Ist dagegen Geschwindigkeit 1 größer als Geschwindigkeit 2 — dieser Fall ist am wahrscheinlichsten in der Nähe des Neutralpunktes —, dann tritt ein Ansteigen des Gleichgewichtpotentials ein, so lange, bis infolge verminderter Fe^{II}-Konzentration Geschwindigkeit 1 gleich Geschwindigkeit 2 geworden ist, worauf bei

Digitized by Google

einem neuen, aber höheren Potential wieder Gleichgewicht eintritt.

Zur Klärung dieser Fragen wurden einige orientierende Versuche über das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeitsgrößen angestellt. Über die Reaktion zwischen Fe^{III} und Hydrochinon läßt sich nur aussagen, daß sie zwar rasch, aber nicht momentan erfolgt. Versetzt man eine 0,0375 m-Hydrochinonlösung bei 30° mit dem sechsten Teil einer $^{m}/_{20}$-Ferrisulfatlösung, so tritt anfangs eine olivgrüne Färbung auf, die offenbar dem Fe^{III}-Komplex des Hydrochinons zukommt und die erst nach etwa 7 Sekunden vollständig verschwunden ist. In acetatgepufferter Lösung läßt sich infolge der intensiven Färbung des Fe^{III}-Acetats die Reaktion auf diese Weise nicht verfolgen. Um hier wenigstens zu einem Grenzwert der Geschwindigkeit zu gelangen, wurde folgendermaßen verfahren: Zu einer gepufferten Hydrochinonlösung der obigen Konzentration wurde in einem genau definierten Zeitpunkt die Fe^{III}-Lösung gegeben, so daß nach Einstellung des Gleichgewichtes die Lösungen $Q = 0{,}2$ der Tab. 3—5 resultierten. Nach 15, 30, 45, 60 usw. Sekunden wurde das Potential von einer der drei eintauchenden Elektroden gemessen, nachdem vorher noch das Potential der gepufferten Hydrochinonlösung bei p_H 5,3, 4,1 und 3,5 gemessen worden war. Obwohl das Gleichgewichtspotential in einem Anstieg von 70—90 M.V. gewonnen wurde, war es nach 15 Sekunden bereits in allen 3 Fällen bis auf etwa 2 M.V. erreicht, nach einer Minute etwa war der Endpunkt erreicht. Nun entspricht eine Differenz von 2 M.V. einer Abweichung im Quotienten $\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$ von etwa 8 Proc. Es ist aber durchaus möglich, daß die Reaktion nach 15 Sekunden schon wesentlich weiter verlaufen war und daß hier die nicht momentane Anpassung der Elektrode an das Lösungspotential zeitlich verfolgt wurde. Für p_H 5,9 war ein ähnlicher Versuch nicht möglich, da die Pufferung hier der Aciditätserhöhung während der Reaktion des Fe^{III} mit Hydrochinon nicht standhält. Jedoch scheint mit steigendem p_H die Zeit bis zur Einstellung konstanten Potentials stark anzuwachsen. Ob

Digitized by Google

dies auf verminderte Reaktionsgeschwindigkeit oder nur auf verlangsamte Potentialeinstellung zurückzuführen ist, kann jedoch nicht entschieden werden.

Die Autoxydationsgeschwindigkeit des Fe^{II} in Acetatlösung habe ich bei 30° manometrisch gemessen. Die Ansätze entsprachen bis auf Weglassung von Hydrochinon und Chinon den Gleichgewichtsansätzen mit $Q = 0{,}2$. Das Eisenäquivalent war wieder 700 cmm O_2.

Tabelle 25.

t (Min.)	p_H 5,9	p_H 5,3	p_H 4,1	p_H 3,5
1	100	45	—	—
2,5	175	75	—	—
5	270	120	—	—
10	430	190	—	—
15	520	275	—	—
30	725	395	45	9
60	880	540	75	16
90	920	630	105	22
120	950	700	125	27
180	950	790	175	37
240	950	865	245	50

Die Tabelle zeigt die enorme p_H-Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit deutlich. Solange noch einigermaßen der Zeit proportionaler Reaktionsverlauf gegeben ist, stehen die Geschwindigkeiten bei den obigen Aciditäten im Verhältnis

$$100 : 45 : 1{,}5 : 0{,}3 .$$

Jedenfalls scheint es gut möglich, daß in den Fällen 1 und 2 die Autoxydationsgeschwindigkeit des Fe^{II} der Größenordnung nach mit der Reduktionsgeschwindigkeit des Fe^{III} in Konkurrenz tritt.

Es wurde nun versucht, diese Frage auch direkt zu entscheiden. Bei 30° wurde in Ansätze, die wieder denen der Tabb. 2a—5, $Q = 0{,}2$ entsprachen, zu einem bestimmten Zeitpunkt Sauerstoff eingeleitet, nachdem sie vorher unter Stickstoff ihr Gleichgewichtspotential angenommen hatten.

Digitized by Google

Von Zeit zu Zeit wurde das Potential der sauerstoffdurchströmten Lösungen gemessen. Die nachfolgende Tabelle gibt die abgelesenen Potentialwerte wieder.

Tabelle 26.

t (Stunden)	p_H 5,9	p_H 5,3	p_H 4,1	p_H 3,5
0	243,0	328,0	394,0	463,7
0,25	293,5	332,0	395,0	463,7
0,5	299,0	334,0	394,5	463,8
0,75	305,0	336,0	394,5	—
1,0	307,0	338,7	394,5	463,8
2	311,0	342,7	394,4	463,7
3	313,0	345,0	394,4	463,4
4	314,5	347,0	—	463,4
5	315,0	348,0	394,4	—
6	315,0	348,5	394,5	463,5

Tatsächlich ergibt sich, daß in den beiden ersten Fällen ein sehr beträchtlicher, zwischen 1 und 2 abgestufter, in 3 ein kaum merklicher Potentialanstieg nach dem Einleiten von Sauerstoff erfolgt. Im Verlauf mehrerer Stunden wird dabei ein neuer konstanter Potentialwert erreicht. Für die im Gleichgewicht unter Stickstoff sich einstellenden Fe^{II}-Konzentrationen berechnen sich nun nach den Tabb. 2a bis 5 folgende Werte (in Millimol pro Liter):

p_H	5,9	5,3	4,1	3,5
	0,64	1,09	3,67	8,05

Für die Fe^{II}-Konzentrationen beim Gleichgewichtspotential der sauerstoffdurchströmten Lösung ergeben sich auf Grund der Nernst-Petersschen Gleichung, die ja nach S. 14, Fußnote, für große Verhältnisse Fe^{III}:Fe^{II} annähernd erfüllt ist:

p_H	5,9	5,3	4,1	3,5
	0,037	0,52	3,62	8,05

Dabei wurden für die Potentialdifferenz Δ in 1, 2 und 3 die Werte 72,0, 20,5 und 0,5 der Berechnung zugrunde gelegt.

Die Kenntnis der Fe^{II}-Konzentrationen im stickstoff-

Digitized by Google

und sauerstoffdurchströmten System ermöglicht nun eine gewisse Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisse in den beiden Teilreaktionen. Setzen wir die Autoxydationsgeschwindigkeit des Fe^{II} bei Gegenwart eines großen Sauerstoffüberschusses proportional der Fe^{II}-Konzentration und analog die Reduktionsgeschwindigkeit des Fe^{III} bei einem Überschuß an Hydrochinon proportional dem Quadrat der Fe^{III}-Konzentration, also

$$-\frac{d\,C_{Fe^{II}}}{d\,t} = K_1\,(C_{Fe^{II}})$$

und

$$-\frac{d\,C_{Fe^{III}}}{d\,t} = K_2\,(C_{Fe^{III}})^2,$$

so ergibt sich für den Gleichgewichtszustand

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(C_{Fe^{III}})^2}{(C_{Fe^{II}})}$$

und bei bekanntem K_1 für K_2:

$$K_2 = K_1\,\frac{(C_{Fe^{II}})}{(C_{Fe^{III}})^2}.$$

Nun ist $C_{Fe^{II}}$ gleich den in der zweiten Reihe (S. 35) angegebenen Fe^{II}-Konzentrationen und $C_{Fe^{III}}$ gleich der Differenz der Fe^{II}-Werte in beiden Reihen. Rechnet man die einzelnen Fälle mit diesen Werten durch, so ergibt sich für $\frac{K_1}{K_2}$ bei

p_H	5,9	5,3	4,1	3,5
	9,8	0,63	0,0007	sehr klein

Berechnet man K_1 auf Grund der Autoxydationsversuche, Tab. 25, wobei als Endwerte der Sauerstoff-Aufnahmen in ungefährer Schätzung 950, 1200 und 1500 für die ersten drei Versuche angenommen werden, so ergibt sich, wenn man $\frac{d\,C_{Fe^{II}}}{d\,t}$ in $\frac{\text{Millimol}}{\text{Liter} \times \text{sec}}$ ausdrückt, für die Geschwindigkeitskonstanten K_1 der Autoxydation:

p_H	5,9	5,3	4,1
	$2{,}2 \times 10^{-2}$	$7{,}8 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-4}$

Digitized by Google

und für die Geschwindigkeitskonstanten K_2 der Fe^{III}-Reduktion bei

p_H	5,9	5,3	4,1
	$2{,}2 \times 10^{-3}$	$1{,}2 \times 10^{-2}$	$2{,}9 \times 10^{-1}$

Entsprechend der starken Erniedrigung des Fe^{III}/Fe^{II}-Potentials bei Annäherung an den Neutralpunkt erscheint die parallele Verminderung der Reduktionsgeschwindigkeit von Fe^{III}, die auch in anderen analogen Fällen beobachtet wird, durchaus plausibel, wenn auch exakte Beziehungen zwischen der thermodynamischen Größe des Redoxpotentials und der kinetischen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erwarten sind. Die Werte für K_2 entsprechen auch insofern den Erwartungen, als sie für p_H 5,9 und 5,3 der Größenordnung nach mit K_1 vergleichbar sind, während sie für p_H 4,1 und wohl noch mehr für p_H 3,5 K_1 um mehrere Zehnerpotenzen übertreffen.

Schließlich sei noch die Autoxydationsgeschwindigkeit der Fe^{III}-Hydrochinon-Versuche in Tab. 24, S. 31 (ausgedrückt in $\frac{\text{Millimol } O_2}{\text{Liter} \times \text{sec}}$) in Beziehung zur Fe^{II}-Konzentration $\left(\text{in } \frac{\text{Millimol}}{\text{Liter}}\right)$ gesetzt. Dabei wurden zum Vergleich für die unter Stickstoff bestimmten Fe^{II}-Werte, die also den Bedingungen am Anfang der Autoxydations-Versuche entsprachen, die Sauerstoff-Aufnahmen innerhalb der ersten 30 Minuten (für p_H 5,9 innerhalb der ersten 15 Minuten = 115 cmm) herangezogen, für die Fe^{II}-Konzentrationen bei Gegenwart von Sauerstoff nach 6 Stunden wurden die Sauerstoff-Absorptionen innerhalb der sechsten Stunde verwendet.

Die folgende Tabelle gibt unter $[O_2]_A$ und $[O_2]_E$ die Werte für $\frac{\text{Millimol } O_2}{\text{Liter} \times \text{sec}}$ am Anfang des Versuches und nach 6 Stunden, $\left[\frac{O_2}{Fe^{II}}\right]_A$ und $\left[\frac{O_2}{Fe^{II}}\right]_E$ sind die entsprechenden Wirkungsquotienten des Eisens, wobei die Werte für $[Fe^{II}]$ den beiden Reihen auf S. 35 entnommen sind.

Die Übereinstimmung entsprechender Werte für $\left[\frac{O_2}{Fe^{II}}\right]$ ist der Größenordnung nach durchaus befriedigend. Auch

Digitized by Google

Tabelle 27.

p_H	$[O_2]_A$	$[O_2]_E$	$\left[\frac{O_2}{Fe^{II}}\right]_A$	$\left[\frac{O_2}{Fe^{II}}\right]_E$
5,9	$5{,}7 \times 10^{-4}$	$4{,}4 \times 10^{-5}$	$0{,}9 \times 10^{-3}$	$1{,}2 \times 10^{-3}$
5,3	$3{,}0 \times 10^{-4}$	$1{,}7 \times 10^{-4}$	$2{,}8 \times 10^{-4}$	$3{,}2 \times 10^{-4}$
4,1	$0{,}9 \times 10^{-4}$	$1{,}4 \times 10^{-4}$	$2{,}4 \times 10^{-5}$	$3{,}7 \times 10^{-5}$
3,5	$0{,}6 \times 10^{-4}$	$0{,}7 \times 10^{-4}$	$0{,}8 \times 10^{-5}$	$0{,}9 \times 10^{-5}$

findet der im Autoxydationsversuch p_H 5,9 anfänglich auftretende, auffallend starke Anstieg seine natürliche Begründung in der relativ hohen Fe^{II}-Konzentration, die späterhin stark reduziert wird. Die Versuche zeigen aber auch, daß bei bestimmtem p_H *und* annähernd konstantem Redoxpotential Proportionalität zwischen Autoxydationsgeschwindigkeit und Fe^{II}-Konzentration besteht im Gegensatz zu dem früher (S. 31f.) ausführlicher behandelten Fall, in dem die zweite Bedingung nicht erfüllt ist.

Die Tabelle zeigt ferner die sehr bedeutende Zunahme des Fe^{II}-Wirkungsquotienten bei zunehmender Annäherung an den Neutralpunkt. Die Auswirkungen in Form einer erhöhten Autoxydations- und Aktivierungsfähigkeit haben ihren Grund wohl in gesteigerter Konzentration der wirksamen Fe^{II}-Komplexe des Acetats und des Hydrochinons, die offenbar schon bei geringen Aciditäten großenteils dissoziieren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und einer Beihilfe zur Deckung sachlicher Ausgaben zu großem Danke verpflichtet.

Digitized by Google

Über die beiden Abbausäuren $C_{17}H_{22}O_6N_2$ und $C_{16}H_{20}O_4N_2$ der Strychnos-Alkaloide[1]);

von *Heinrich Wieland* und *Wilhelm Münster*.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 21. März 1930.)

Wir haben in unserer ersten Beschreibung[2]) des oxydativen Abbaus von Brucin die Angabe gemacht, daß die beiden von uns isolierten Säuren nicht in genetische Beziehung zueinander gebracht werden könnten. Durch systematische Versuche hat sich nun aber doch ergeben, daß die Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ durch Chromsäure in die Säure C_{16} übergeführt werden kann. Unsere besten Ausbeuten betrugen bei Anwendung des dreifachen Überschusses an Oxydationsmittel gegenüber der theoretischen Menge 30 Proc. Danach zweifeln wir nicht, daß überall, wo die beiden Säuren nebeneinander angetroffen worden sind, bei der Oxydation von Brucin und Strychnin[3]) wie auch der Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ von Hanssen[3]) die Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ aus einem Teil der sie begleitenden Säure C_{17} hervorgegangen ist. Da auch die Säure C_{16} durch Chromsäure, und zwar nicht viel schwieriger als C_{17}, weiter oxydiert wird, so mußten die geeigneten Bedingungen der Überführung erst herausgefunden werden.

Nachdem so Beziehungen zwischen den beiden Säuren hergestellt sind, verlassen wir mit Cortese die in der III. Mitteilung (S. 281) geäußerte Vermutung, die Säure C_{17} könne die Oxaminsäure-Gruppe $HO_2C-CO-N<$ enthalten. Schon vorher hatte sich ergeben, daß sich auf keine Weise hydrolytisch Oxalsäure (oder $CO_2 + CO$) abspalten läßt. Auch durch starke Schwefelsäure wird bei 70° kein Gas abgespalten.

[1]) Über Strychnos-Alkaloide IV.
[2]) A. 469, 216 (1924).
[3]) F. Cortese, A. 476, 280 (1929).

Digitized by Google

Leuchs und seine Schüler, die durch eine systematische Reaktionsfolge vom Kakothelin her neuerdings auch zu der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ gelangt sind, haben aus ihr das Bromhydrat eines Semicarbazons gewonnen[1]), das sich vom Anhydrid $C_{17}H_{20}O_5N_2$ der Säure ableitet. Wir haben die Verbindung dargestellt und gefunden, daß sie auch von starker Salzsäure in der Hitze nicht gespalten wird. Trotzdem scheint die freie Verbindung, die wir aus dem Bromid bereitet haben, wenigstens der Zusammensetzung $C_{18}H_{25}O_6N_5$ nach, das Semicarbazon der C_{17}-Säure zu sein.

Die beiden Säuren, über die wir hier berichten, sind ungesättigt und nehmen bei der katalytischen Hydrierung leicht 2 Atome Wasserstoff auf. Auf diesem Wege sind die gesättigten Dihydrosäuren gut zugänglich. Um zu sehen, ob sich unter der energischen Einwirkung der Chromsäure die ursprüngliche Doppelbindung der Alkaloide erhalten hat, haben wir Dihydro-brucin in gleicher Weise mit Chromsäure oxydiert wie vorher Brucin selbst. Dabei konnten wir zwar nicht die Säure $C_{17}H_{24}O_6N_2$, wohl aber die weiter abgebaute $C_{16}H_{22}O_4N_2$ isolieren. Sie wurde einem scharfen Vergleich mit der durch Hydrierung aus $C_{16}H_{20}O_4N_2$ gewonnenen Säure unterworfen, der die einwandfreie Identität der beiden Säuren dartat. Somit ist die ursprüngliche Doppelbindung der Strychnosbasen in den Säuren C_{17} und C_{16} noch vorhanden.

Das Hydrierungsprodukt der Säure C_{17} krystallisiert mit Krystallwasser. Trocknet man im Vakuum bei 120°, so werden $3H_2O$ abgegeben. Die wasserfreie Säure hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_5N_2$. Demnach hat die ursprüngliche Dicarbonsäure $C_{17}H_{24}O_6N_2$ intramolekular Wasser verloren, sehr wahrscheinlich unter Bildung eines Laktam-Ringes.

Die ungesättigte Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ erfährt diese Umwandlung erst bei 180°. Bringt man die so entstandene Verbindung $C_{17}H_{20}O_5N_2$ wieder mit wenig Wasser zusammen, so nimmt sie unter erheblicher Erwärmung wieder 1 Mol Wasser auf, bildet aber nicht die Ausgangssäure zurück,

[1]) Ber. **63**, 442 (1930).

Digitized by Google

sondern eine isomere von ganz anderen krystallographischen Verhältnissen und geänderter optischer Drehung. Schon die zuletzt erwähnte Tatsache schließt das Vorliegen von Dimorphie aus und es war natürlich auch nicht möglich, durch Animpfen mit Krystallen der ursprünglichen C_{17}-Säure diese wieder zu regenerieren.

Sehr merkwürdig verhält sich die Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ bei Versuchen der Veresterung. Durch Methylalkohol-Salzsäure wurde innerhalb einer Stunde keine Einwirkung erzielt, man gewann das Chlorhydrat der Säure zurück. Auch mit Diazomethan, das schnell reagiert, wird nicht der erwartete Methylester erhalten. Das Reaktionsprodukt, das Methyl aufgenommen hat, läßt bei der Zeisel-Bestimmung kein Methyljodid auftreten. Es ist identisch mit einer neutral reagierenden Verbindung, die man aus dem Jodmethylat der Säure mit Silberoxyd erhält und die nichts anderes sein kann als ein *Betain*. Daraus ergeben sich nahe räumliche Beziehungen der Carboxylgruppe zum basischen (tertiären) Stickstoff des Moleküls. Das andere N-Atom muß — der Zusammensetzung der Säure C_{16} nach — wie in den Alkaloiden laktamartig gebunden sein und kann daher für die Betainbildung nicht in Betracht kommen.

Willstätter[1]) hat die gegenseitige Umlagerung von Estern tertiärer Aminosäuren und von Betainen:

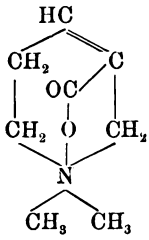
$$O:C\cdots C<^{\cdot N(R)_2}_{OR} \rightleftharpoons O:C\cdots C<^{}_{O—N(R)_3}$$

ausführlich untersucht. Es vollzog sich in keinem Falle die innere Methylierung, die das Betain liefert, ohne Anwendung beträchtlich hoher Temperatur (150—200°), während wir den Ester, der primär entstehen sollte, überhaupt nicht isolieren konnten. Versuchte man umgekehrt, das Betain durch Erhitzen in den Ester umzulagern, so beobachtete man schon bei 180°, daß CO_2 abgespalten wurde. Dies spricht dagegen, daß ein α-Betain vorliegt, stimmt aber mit dem Verhalten cyclischer β-Betaine überein. Denn nach Willstätter[2]) zerfällt Arecaidin-methylbetain

[1]) B. 35, 584 (1902). [2]) a. a. O. S. 615.

Digitized by Google

$C_8H_{13}O_2N$ (Formel A, nach Wohl und Johnson[1]) beim Erhitzen in CO_2 und eine Base $C_7H_{13}N$, deren Natur nicht völlig aufgeklärt wurde. Willstätters Vermutung, daß es sich um Dimethylamino-pentadiën handle, dürfte wohl zutreffen.[2]) Mit der Untersuchung der bei unserer Reaktion entstehenden, starken Base sind wir noch beschäftigt.



$$\longrightarrow \quad H_2C{=}CH.CH{=}CH{-}CH_2.N(CH_3)_2 + CO_2.$$

Aus der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ wurde mit Methylalkohol-HCl das Dichlorhydrat des Dimethylesters in normaler Reaktion gewonnen.

Oxydation der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ zu $C_{16}H_{20}O_4N_2$.

1 g reiner C_{17}-Säure wird in 25 ccm 2 n-Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Dazu fügt man die Lösung von 1,2 g Chromtrioxyd in 6 ccm Wasser und hält die Mischung 5 Minuten lang im Kochen. Hierauf läßt man die Oxydation auf dem siedenden Wasserbad zu Ende gehen; nach 6 Stunden ist alle Chromsäure verbraucht. Die Lösung wird in gleicher Weise aufgearbeitet, wie dies bei der Oxydation von Brucin beschrieben ist.[3]) Dabei vermeide man bei der Neutralisation einen Überschuß an Bariumhydroxyd. Als Rückstand erhält man 0,7 g eines braunen Harzes, das man in wenig Wasser aufnimmt. Setzt man nun vorsichtig Alkohol zu, so daß die Lösung eben noch klar bleibt, so läßt sich durch Reiben mit einem Glasstab die

[1]) B. 40, 4712 (1907).

[2]) Keine Übereinstimmung besteht zwischen der von uns beobachteten Reaktion und dem Verhalten der Nicotinsäure-Derivate insofern, als der mit dem Betain isomere Ester, das *Arecolin*, beständig ist und anscheinend nicht zum Betain umgelagert werden kann.

[3]) A, 460, 220 (1929).

Digitized by Google

Krystallisation hervorrufen, die nach 12 Stunden 0,3 g Rohsäure ergiebt. Durch Umkrystallisation aus wenig Wasser gewinnt man ein reines Präparat, das in jeder Hinsicht mit der Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ identisch ist.

0,1251 g Subst. verloren i. V. bei 110° 0,0134 g H_2O. Für $2H_2O$ (β-Form) Ber. 10,59, Gef. 10,71.

0,1103 g Subst.: 0,2562 g CO_2, 0,067 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_4N_2$ (304) Ber. C 63,16 H 6,58 Gef. C 63,34 H 6,80.

Spez. Drehung. Eine 0,676-proc. wäßrige Lösung drehte im 2 dm-Rohr um − 1,59°.

$$[\alpha]_D^{17} = -117{,}6°.$$

(Für die Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ wurde früher bestimmt: $[\alpha]_D^{24} = -116{,}3°$, für $C_{17}H_{22}O_6N_2$: $[\alpha]_D^{24} = +49{,}2°$).

Der Übergang der Säure C_{17} in die Säure C_{16} erklärt die Abhängigkeit der Ausbeuten aus Brucin von den Bedingungen. Wählt man sie schärfer, als in der früheren Mitteilung angegeben, d. h. erhöht man die Konzentration und die Anfangstemperatur (auf 70°), so verschiebt sich das Verhältnis $C_{17}:C_{16}$ zu 1:2. Gleichzeitig läßt sich die Gesamtausbeute auf 35 Proc. steigern.

Oxydiert man die Säure C_{17} mit der gleichen Menge CrO_3 wie oben, anfangs nur bei 80—90° und dann bis zum völligen Verbrauch des Oxydationsmittels auf dem siedenden Wasserbad, so erhält man immer unveränderte Ausgangssäure zurück. Dabei ist das Sechsfache an CrO_3 gegenüber der berechneten Menge angewandt und verbraucht. Eine CO_2-Bestimmung bei der Oxydation ergab denn auch Abspaltung von 2,95 C-Atomen auf 1 Mol Säure, und zwar stammt der Überschuß über 1 Mol von der Zerstörung der Säure C_{16} durch CrO_3.

Oxydation von Dihydro-brucin durch Chromsäure. Säure $C_{16}H_{22}O_4N_2$.

3,5 g Dihydrobrucin[1]), in 130 ccm 10-proc. Schwefelsäure gelöst, werden in der Kälte mit der Lösung von 7,5 CrO_3

[1]) Brucin wird in alkohol. Suspension bei Gegenwart von Platinoxyd (nach Adams) sehr rasch hydriert. Die hydrierte Base hält hart-

Digitized by Google

in 10 ccm Wasser versetzt. Die Temperatur steigert sich allmählich, das ausgefallene Chromat geht langsam in Lösung. Man hält auf 60°, bis die Hauptreaktion vorüber ist und erhitzt dann auf dem siedenden Wasserbad, bis nach etwa 15 Stunden alle Chromsäure verbraucht ist. Nach der Aufarbeitung der Lösung, die in der geschilderten Weise vorgenommen wird, erhält man 1 g eines schwach gelb gefärbten glasigen Rohproduktes. Man nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und fügt allmählich Alkohol zur Lösung, bis ein Öl sich abscheidet, das beim Erwärmen und Anreiben krystallin wird. Durch Umkrystallisation aus mäßig verdünntem Alkohol wird die Säure rein erhalten. Sie krystallisiert in kleinen, farblosen Stäbchen, die sich von 270° ab braun färben und nach vorherigem Sintern bei 292—294° unter Zers. schmelzen. Aus Pyridin kommt die Säure in kurzen Prismen. Sie ist in schwefelsaurer Lösung in der Kälte gegen Permanganat beständig.

Im Vakuum bei 120° getrocknet, Abnahme von 2 Präparaten 1,38 und 1,19 Proc.

3,888 mg Subst.: 8,90 mg CO_2, 2,59 mg H_2O.

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ (306) Ber. C 62,75 H 7,19 Gef. C 62,43 H 7,46.

Spez. Drehung. Eine 1,478-proc. Lösung drehte im 2 dm-Rohr um − 0,23°.

$$[\alpha]_D^{24} = -7{,}78°.$$

Hydrierung der Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$.

0,5 g Säure, in 5 ccm Wasser gelöst, wurde mit 50 mg Platinoxyd (nach Adams) unter Wasserstoff geschüttelt. Nach $^1/_2$ Stunde war die H_2-Aufnahme beendet, das Filtrat

näckig Lösungsmittel (Essigester) fest und schmilzt so bei 115—120°, wie Skita und Franck (B. 44, 2864 [1911]) angeben. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und dann im Vakuum bei 100° getrocknet schmilzt sie bei 182° (W. Gumlich).

0,1464 g Subst.: 0,3716 g CO_2, 0,0915 g H_2O.

$C_{28}H_{28}O_4N_2$ (396) Ber. C 69,66 H 7,12 Gef. C 69,23, H 7,00.

Spez. Drehung. $[\alpha]_D^{30} = +7{,}6°$, $+7{,}4°$ (in Chloroform).

(Für Brucin wurde bestimmt: $[\alpha]_D^{30} = -117°$.)

Digitized by Google

vom ausgeflockten Platin wurde im Vakuumexsiccator eingeengt. Das wasserklare Öl, das man so erhielt, krystallisierte beim Anreiben mit Alkohol, und die feste Substanz ließ sich aus diesem Lösungsmittel unter Zugabe von wenig Wasser zu schönen Nadeln vom Zersetzungsp. 292 bis 294° umkrystallisieren. Beständig gegen Permanganat.

Wie die Säure aus Dihydro-brucin enthält auch das Hydrierungsprodukt kein Krystallwasser, beim Trocknen i. V. bei 120° wurde ein Gewichtsverlust von 1,81 Proc. beobachtet.

3,968, 3,975, 4,107 mg Subst.: 9,16, 9,16, 9,42 mg CO_2, 2,32, 2,65, 2,68 mg H_2O. — 4,619 mg Subst.: 0,395 ccm N_2 (18°, 713 mm).

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ (306).

Ber.	C 62,75	H 7,19	N 9,15
Gef.	„ 62,95, 62,85, 62,55	„ 6,54, 7,46, 7,30	„ 9,41

Spez. Drehung. Eine 3,33-proc. wäßrige Lösung drehte im 1 dm-Rohr um − 0,20°.

$$[\alpha]_D^{18} = - 6{,}01°.$$

Die auffallend große Drehungsänderung (vgl. dazu auch Anm. auf S. 43/44) gegenüber der ungesättigten Säure (um 110°) erklärt sich wohl aus der Bildung eines neuen asym. C-Atoms bei der Hydrierung.

Hydrierung der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$.

0,5 g der Säure wurden in der gleichen Weise, wie dies eben beschrieben wurde, hydriert. Zu Anfang wurde die wäßrige Suspension unter H_2 geschüttelt. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung krystallisieren farblose Blättchen vom Schmelzp. 224—227° (unter Zers.), die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser diesen Schmelzpunkt beibehalten. Permanganat wird von der schwefelsauren Lösung in der Kälte nicht entfärbt.

0,1018, 0,1528 g Subst. verloren bei 120° i. V. 0,0129, 0,0194 g H_2O.

$C_{17}H_{22}O_5N_2.3H_2O$ Ber. $3H_2O$ 13,92 Gef. H_2O 12,67, 12,70.

Die Substanz war vor der Bestimmung einige Tage im Exsiccator aufbewahrt worden.

0,0879 g Subst. (bei 120° getr.) verloren nach achtstündigem Trocknen i. V. bei 180° 0,0042 g.

Für $1H_2O$ aus $C_{17}H_{22}O_5N_2$ Ber. 5,39 Gef. 4,78.

Es scheint unter diesen Bedingungen ein Dilactam $C_{17}H_{20}O_4N_2$ zu entstehen.

Digitized by Google

Analysen. 3,970, 3,765 mg Subst. (bei 120° getr.): 8,84, 8,43 mg CO_2, 2,46, 2,18 mg H_2O.

$C_{17}H_{22}O_5N_2$ (334)	Ber.	C 61,08	H 6,59
	Gef.	„ 60,73, 61,07	„ 6,93, 6,48.

Thermische Umlagerung der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$.

Die bei 120° i. V. zur Gewichtskonstanz getrocknete Säure spaltete, unter den gleichen Bedingungen 3 Stunden lang auf 180° erhitzt, die 1 Mol entsprechende Menge Wasser ab, ohne dann weiter an Gewicht zu verlieren.

0,2320, 0,1226 g Subst.: 0,0097, 0,0058 g.

Für $1\,H_2O$ Ber. 5,14 Gef. 4,18, 4,73.

Das so gewonnene Präparat erwärmte sich auf Zugabe von wenig Wasser und ging in perlmutterglänzende Blättchen über, die aus heißem Wasser leicht umkrystallisiert werden konnten. Die isomere β-Säure ist etwas leichter in Wasser löslich als die ursprüngliche α-Säure, in die sie sich langsam umzulagern scheint. Im Schmelzpunktsrohr erhitzt, verhalten sich beide Säuren gleich. Auch die β-Säure krystallisiert mit 5 Mol Wasser, die beim Trocknen i. V. bei 110° abgegeben werden.

0,0768 g Subst.: 0,0162 g H_2O.

Für $5\,H_2O$ Ber. 20,45 Gef. 21,09.

3,508, 4,095 mg Subst.: 7,45, 8,82 mg CO_2, 2,19, 2,21 mg H_2O.

$C_{17}H_{22}O_6N_2$ (350)	Ber.	C 58,30	H 6,29
	Gef.	„ 57,92, 58,74	„ 6,99, 6,04.

Spez. Drehung. Eine 0,766-proc. wäßrige Lösung drehte im 2 dm-Rohr um + 0,61°.

$$[\alpha]_D^{17} = +\,39{,}8°.$$

($[\alpha]_D^{24}$ für die α-Säure = + 49,2°.)

Methylbetain der Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$.

1. *Mit Methyl-jodid.* 1 g der fein gepulverten Säure wird, in wenig Alkohol suspendiert, mit 2 g Methyl-jodid in einem kleinen Einschmelzrohr 5 Stunden lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Säure geht bald in Lösung. Der Rohrinhalt wird eingedampft und der durch etwas Jod braun gefärbte Rückstand aus Methylalkohol umkrystalli-

Digitized by Google

siert. Farblose kleine Tetraeder oder Prismen vom Zersetzungsp. 288—290°. Ausbeute 1 g.

Dieses Jodmethylat wird mit frisch gefälltem Silberoxyd von Jod befreit, das neutral reagierende Filtrat hinterläßt nach dem Einengen farblose dünne, schräg abgeschnittene Blättchen, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 250—252° unter Zers. schmelzen.

0,1470, 0,1356 g Subst. verloren, bei 80° i. V. getrocknet, 0,006, 0,006 g H_2O. — 4,818 mg, 0,2708 g Subst. verloren, bei 110° getrocknet, 0,431 mg, 0,0262 g.

Für 1 Mol H_2O (bei 80°)	Ber. 5,08	Gef. 4,08, 4,43
„ 2 „ H_2O (bei 110°)	„ 10,17	„ 8,95, 9,68.

Die Differenz erklärt sich aus einem H_2O-Verlust, der schon beim Vortrocknen eintrat. OCH_3-Bestimmung negativ.

0,1286 g Subst. (bei 80° getr.): 0,2852 g CO_2, 0,0834 g H_2O.

$C_{17}H_{22}O_4N_2.H_2O$ (336)

Ber. C 60,68 H 7,20 Gef. C 60,50 H 7,26.

Spez. Drehung (Subst. bei 80° getr.). Eine 2,776-proc. wäßrige Lösung drehte im 2 dm-Rohr um — 5,22°.

$$[\alpha]_D^{23} = -94{,}02°.$$

2. *Mit Diazomethan.* 1 g der fein gepulverten Säure wird mit ätherischer Diazomethan-Lösung übergossen. Durch Zusatz von Wasser und Alkohol bringt man die Säure nach und nach in Lösung, was von stürmischer Stickstoff-Entwicklung begleitet ist. Man sorgt dafür, daß nach beendeter Reaktion noch Diazomethan vorhanden ist, dampft dann die Lösung ein und krystallisiert die erscheinenden Blättchen (0,6 g) aus Methylalkohol um. Schmelzp. 250 bis 252°. Krystallform und Löslichkeit wie beim zuvor beschriebenen Betain. Nach Zugabe von etwas Jodwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung krystallisiert ein Jodid vom Zersetzungsp. 284—286° aus, identisch mit dem „Jodmethylat" von 1). Die wäßrige Lösung des Methylierungsproduktes reagiert neutral.

0,0970 g Subst. verloren bei 80° 0,0046 g H_2O. — 0,1452, 0,1202 g Subst. bei 120°: 0,0134, 0,012 g H_2O.

Für 1 Mol H_2O (bei 80°)	Ber. 5,08	Gef. 4,74
„ 2 „ H_2O (bei 120°)	„ 10,17	„ 9,23, 10,0.

Digitized by Google

0,1280, 0,1064 g Subst. (bei 120° getr.): 0,2996, 0,2496 g CO_2, 0,0833, 0,0687 g H_2O.

$C_{17}H_{22}O_4N_2$ (318) Ber. C 64,15 H 7,08
Gef. „ 63,84, 63,98 „ 7,28, 7,23.

Spez. Drehung (Subst. bei 80° getr.). Eine 1,798-proc. wäßrige Lösung drehte im 2 dm-Rohr um − 3,33°.

$$[\alpha]_D^{26} = -92{,}6°.$$

Man sieht, daß die mit Diazomethan dargestellte Verbindung in jeder Hinsicht dem Betain sich gleich verhält.

Dimethylester-dichlorhydrat der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$.

1 g getrocknete und fein gepulverte Säure suspendierte man in 10 ccm absolutem Alkohol und sättigte unter Erhitzen auf dem Wasserbad mit HCl-Gas. Es trat zuerst Lösung ein, dann krystallisierte eine Substanz aus, die bei weiterem Einleiten des Gases wieder in Lösung ging. Jetzt brachte man die Lösung im Exsiccator zur Trockne, nahm den Rückstand in wenig Alkohol auf und fügte nach und nach absoluten Äther hinzu. Das Chlorhydrat krystallisierte in schön ausgebildeten Stäbchen. Schmelzp. 205 bis 210° (unter Aufschäumen).

6,685 mg Subst.: 6,43 mg AgJ(HJ = D 1,7). — 6,674 mg Subst.: 7,07 mg AgJ (D = 1,9).

$C_{19}H_{26}O_6N_2.2HCl$ (451) Ber. $2OCH_3$ 13,75 Gef. OCH_3 12,71, 14,00.

Semicarbazon der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$.

Das nach Leuchs und Hoffmann[1]) dargestellte Bromhydrat wurde mit Silberoxyd entbromt. Die freie Verbindung, die gegen Lackmus sauer reagiert, krystallisiert aus Wasser, in dem sie in der Kälte etwa die gleiche, geringe Löslichkeit hat wie die Ausgangssäure, in wetzsteinförmigen Prismen, die bei 300° noch nicht schmolzen.

5,307, 6,399 mg Subst. (bei 110° i. V. getrocknet): 0,773 (23°, 722 mm), 0,930 (18°, 715 mm) ccm N_2.

$C_{18}H_{25}O_6N_5.H_2O$ (425) Ber. N 16,47 Gef. N 15,96, 16,04.[2])

[1]) B. 63, 442 (1930).

[2]) Anm. bei d. Korr. Eine mittlerweile ausgeführte C,H-Bestg. (C = 54,07, H = 6,48) steht damit nicht im Einklang.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 17. März 1930.)

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge.

I. Über die beiden Dimeren des asymmetrischen Diphenyläthylens;

von *Ernst Bergmann* und *Harry Weiß*.

An die Frage, ob gewisse wichtige hochmolekulare Naturprodukte wie Kautschuk und Cellulose durch Nebenvalenzen verbundene *Assoziations*produkte relativ kleiner Bausteine oder ob sie kettenartig mit normalen Valenzen verknüpfte *Polymerisations*produkte sind, ist Staudinger in einer Reihe von Arbeiten herangetreten, indem er im Gegensatz zu früheren Konstitutionsermittlungen nicht einen *Abbau*, sondern systematischen *Aufbau hochmolekularer Verbindungen* unternahm.

Es erschien uns wichtig, zur Aufklärung der dabei herrschenden Bauprinzipien die *ersten* Reaktionsstufen, d. h. die Aufbauprinzipien dimerer Substanzen eingehender, als es bisher geschehen ist, zu klären. In diesem Sinne haben wir zunächst die bereits von mehreren Seiten behandelte Dimerisation des α-Methylstyrols und des asym. Diphenyläthylens in Angriff genommen. In bezug auf letztere Verbindung haben wir unsere Arbeit zu einem Abschluß gebracht und teilen sie im folgenden mit, da sie zum Teil zu einer völlig neuen Erkenntnis der Natur der diesbezüglichen Dimeren geführt hat.

Vom asym. Diphenyläthylen sind zwei voneinander verschiedene Dimere bekannt, von denen das eine ungesättigt[1]),

---

[1]) Dissertation Hildebrand, Straßburg 1910; Staudinger und Kon, A. 384, 38, und zwar 85 (1911); Lebedew, Andreewsky und Matyuschkina, B. 56, 2349 (1923); Schmidt-Nickels, B. 62, 917 (1929).

Digitized by Google

das andere gesättigt[1]) ist. Von der von Lebedew[2]) als ungesättigt erkannten Verbindung ist zunächst bemerkenswert, daß sie überraschenderweise nicht das normale Verhalten ungesättigter Verbindungen zeigt. Sie nimmt unter gewöhnlichen Bedingungen nicht etwa glatt die berechnete Menge Brom auf, sondern läßt diese Bromaufnahme, wie Lebedew fand und wie wir bestätigen können, nur durch langes Erhitzen im Wasserbad (im geschlossenen Rohr) erzwingen. Noch auffälliger ist, daß sie allen katalytischen Hydrierungsversuchen Lebedews trotzte. In Ergänzung zu den diesbezüglichen Versuchen von Lebedew haben wir gefunden, daß selbst die sonst so außerordentlich wirksame Hydrierungsmethode mittels Platinoxyd vollkommen versagt. Es ist uns indessen gelungen, durch Behandlung mit Natrium und Amylalkohol einerseits, mit Phosphor und Jodwasserstoff andererseits die theoretisch zu erwartende Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen doch zu erzwingen. Auch die glatte Aufnahmefähigkeit gegenüber Lithiummetall, von welcher in der angeschlossenen Mitteilung berichtet wird, stellt das Vorhandensein einer Doppelbindung außer Frage. Endgültig erwiesen haben wir die von Lebedew aufgestellte Formel I für das ungesättigte Dimere des asym. Diphenyläthylens schließlich noch durch die Feststellung, daß die Lebedewsche Verbindung identisch ist mit dem von Schlenk und Bergmann[3]) aus Tetraphenallyl-natrium, $(C_6H_5)_2C(Na)—CH=C(C_6H_5)_2$, und Jodmethyl erhaltenen 2,2,4,4-Tetraphenyl-buten-(3) vom selben Schmelzp. 113°.

Über die Bedeutung der Frage nach der Konstitution dieses nunmehr aufgeklärten ungesättigen Dimeren hinausgehend, erscheint uns folgende Feststellung von Bedeutung: Beim Erhitzen mit etwas Jod in siedendem Eisessig wird die Verbindung glatt depolymerisiert.[4]) In den Arbeiten von Staudinger war nämlich bisher ein leitendes Prinzip,

---

[1]) Lebedew, a. a. O.; Wieland u. Dorrer, B. 63, 404 (1930).
[2]) a. a. O. [3]) A. 463, 239 (1928).
[4]) Vgl. Hildebrand, a. a. O.

Digitized by Google

daß unter diesen Umständen nur zu *Cyclobutanen* dimerisierte Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt werden. Die Sicherheit der Schlüsse, welche auf diesem Argument fußen, ist weiterhin also geschwächt.

Was das *gesättigte* Dimere des asym. Diphenyläthylens anlangt, so wurde ihm sowohl von Lebedew wie von Wieland und Dorrer Cyclobutan-struktur zugeschrieben, wobei unentschieden blieb, ob die beiden CH_2-Gruppen miteinander verbunden waren oder nicht. Irgendwie bündige Beweise für das Vorhandensein eines Cyclobutan-systems sind bisher nicht erbracht worden. Es ist uns gelungen, völlig sicher festzustellen, daß das gesättigte Dimere des asym. Diphenyläthylens in der Tat kein Cyclobutan-, sondern ein Hydrinden-Derivat ist. Den richtigen Weg bei dieser Untersuchung hat uns die Beobachtung gewiesen, daß bei der Bildung des gesättigten Körpers durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf asym. Diphenyläthylen das oben besprochene ungesättigte Produkt ein Zwischenprodukt ist. Die Behandlung des letzteren mit Schwefelsäure nämlich führte ebenso glatt wie die des asym. Diphenyläthylens selbst zum gesättigten Dimeren.

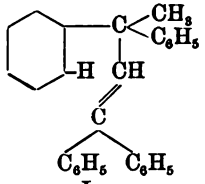
Zwar ließe sich die Cyclobutanformel zunächst noch retten durch die Annahme, daß das ungesättigte Dimere Schwefelsäure an die Doppelbindung addiert und nachträglich die Säure unter Vierringbildung wieder abstößt. Es lag indessen von vornherein für uns nunmehr viel näher, zu vermuten, daß es sich um die Bildung eines Fünfringsystems, nämlich um die Verwandlung des 2,2,4,4-Tetraphenyl-butens-(3) (I) in 1,1,3-Triphenyl-3-methyl-hydrinden (II) handelt, weil von Schlenk und E. Bergmann[1]) der leichte Übergang von 1,1-Diphenyl-2-benzyläthylen (bzw. seiner tautomeren Form III) in 1,3-Diphenylhydrinden (IV) unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure[2]) festgestellt worden war:

---

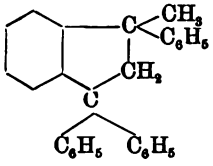
[1]) A. 479, 65, 76 (1930).

[2]) Über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf ähnliche Kohlenwasserstoffe werden wir bald berichten.

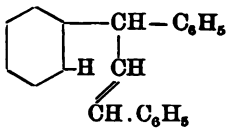
Digitized by Google



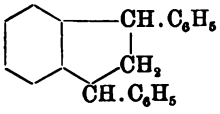
I



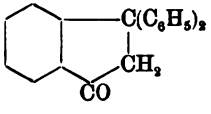
II



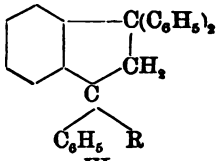
III



IV



V



VI

Wir haben demzufolge Verbindung II auf einem eindeutig klaren Weg synthetisiert und dabei die Richtigkeit unserer Vermutung bestätigt gefunden.

Die Synthese verlief folgendermaßen: 1,1-Diphenylhydrindon-(3) (V), das wir aus dem Chlorid der β,β,β-Triphenyl-propionsäure durch intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion herstellten, führten wir mit Phenylmagnesiumbromid in 1,1,3-Triphenyl-3-oxy-hydrinden über (VI, R=OH). Die Konstitution dieses Körpers ergibt sich aus der Tatsache, daß er bei der Behandlung mit Acetylchlorid in das bekannte 1,1,3-Triphenyl-inden übergeht. Das Carbinol führten wir in den Methyläther über, was uns nach einer Reihe vergeblicher Anläufe durch Behandlung mit metallischem Kalium und Jodmethyl gelang, und spalteten diesen Äther mit Natrium in Natriummethylat und 1,1,3-Triphenyl-3-natrium-hydrinden (VI, R=Na). Letzteres ging mit Jodmethyl in das 1,1,3-Triphenyl-3-methylhydrinden (II) über, das bei 143° schmolz und durch Mischprobe mit dem gesättigten Dimeren des asym. Diphenyläthylens identifiziert wurde.

Da Phenylwanderungen in der Reihe des *Indens* — besonders beim Arbeiten auf alkaliorganischem Gebiet — nichts Seltenes sind[1]), haben wir die Konstitution der

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

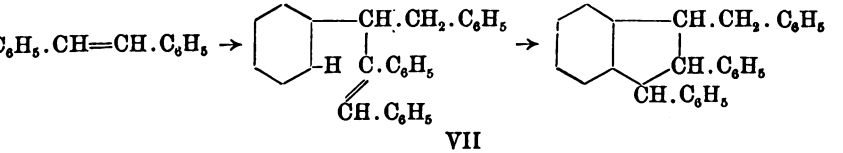
Natriumverbindung (VI, R=Na) bewiesen, indem wir sie durch Hydrolyse in das bekannte 1,1,3-Triphenyl-hydrinden (VI, R=H) überführten.

Da bei der Dimerisierung des asym. Diphenyläthylens ein Cyclobutanring nicht auftritt und, da, wie wir schon heute sagen können, dasselbe für die Dimerisierung des α-Methylstyrols[1]) gilt, dürften manche von Staudinger erwogene Aufbauprinzipien von Polymeren noch nicht endgültig den Tatsachen Rechnung tragen. Wir hoffen, daß weitere Untersuchungen über die Polymerisation von Äthylenen[2]), mit welchen wir derzeit beschäftigt sind, allgemeine

---

[1]) Staudinger u. Breusch, B. **62**, 442 (1929).

[2]) Unseres Wissens sind außerdem bisher folgende Dimere von Äthylenverbindungen beschrieben worden: *Dimeres Styrol*: Erlenmeyer, A. **135**, 122 (1865); Königs u. Mai, B. **25**, 2658 (1892); Fittig u. Erdmann, A. **216**, 187 (1882); Stobbe u. Posnjak, A. **371**, 287 (1909). — *Dim. Acrylsäure*: Pechmann, B. **34**, 427 (1901); Staudinger u. Urech, Helv. ch. A. **12**, 1107 (1928). — *Dim. Anethol*: Staudinger, Helv. ch. A. **12**, 972, u. zwar 983 (1928). — *Dim. Crotonsäure*: Pechmann, B. **33**, 3323 (1900). — *Dim. Cyclopentadien*: Staudinger, Helv. ch. A. **7**. 23 (1924); A. **447**, 97, 110 (1926); A. **467**, 73 (1928); Wieland u. Bergel, A. **446**, 13 (1926); Diels u. Alder, A. **460**, 98 (1928). — *Dim. Indene*: Stobbe, B. **57**, 1838 (1924); B. **60**, 457 (1927). — *Dim. Isoprene*: Harries, A. **383**, 205 (1911); Ostromysslenki, C. **1916**, I, 973, 1068; Lebedew, C. **1910**. II, 1744; C. **1914**, I, 1416. — *Dim. p-Isopropenyl-anisole*: J. v. Braun, A. **472**, 66 (1929); Béhal u. Tiffeneau, Bl. [4] **3**, 320 (1908). — *Dim. Isopropenylanilin*: J. v. Braun, A. **472**, 13, 40 (1929). — *Dim. Phenylbutadien*: Liebermann u. Riiber, B. **35**, 2697 (1902); Riiber, B. **37**, 2272 (1904); v. d. Heide, B. **37**, 2103 (1904). Wir sind mit der Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt. Über die Dimeren des *Stilbens* möchten wir schon jetzt folgendes aussagen: Von Wieland u. Dorrer, B. **63**, 404 (1930), ist durch Behandlung von Stilben mit Aluminiumchlorid ein gesättigtes Dimeres dieses Kohlenwasserstoffs erhalten worden (Schmelzp. 118°). Überträgt man das Schema der Bildung des gesättigten Dimeren vom asym. Diphenyläthylen auf Stilben, so sollte nach der Gleichung:



VII

Digitized by Google

Aussagen über derartige Dimerisationen ermöglichen und sich dann für die Deutung der Konstitution hochmolekukularer Naturprodukte fruchtbar erweisen werden.

Versuche.

Zur Darstellung der Dimeren des asym. Diphenyläthylens.

Für die präparative Gewinnung des *ungesättigten Dimeren* (Schmelzp. 113°) eignet sich weitaus am besten die Methode von Thiele und Hildebrand.[1])

20 g asym. Diphenyläthylen werden 6 Stunden mit 2 g Jod am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten löst man in Äther, wobei eine geringe Menge eines schwarzen, jodhaltigen, amorphen Produktes zurückbleibt, schüttelt mit wäßriger schwefliger Säure durch, entsäuert, trocknet und dampft ein. Den Rückstand verreibt man mit

---

der Substanz von Wieland und Dorrer die Formel eines 1,2-Diphenyl-3-benzyl-hydrindens (VII) zukommen. Wir haben den letzteren Körper dargestellt; er schmilzt bei 115°, ist jedoch *nicht* identisch mit der fraglichen Verbindung, von der uns Herr Geheimrat Wieland in liebenswürdiger Weise eine Probe zum direkten Vergleich überließ. — Wieland und Dorrer nehmen für ihr „Distilben" die Formel eines 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclobutans an. Nach den oben beschriebenen Resultaten am asym. Diphenyläthylen erscheint jedoch auch diese Formulierung fraglich. Möglicherweise liegt hier eines der beiden anderen theoretisch denkbaren 1,2-Diphenyl-3-benzyl-hydrindene vor. Vgl. die übernächste Abhandlung.

Die Formulierung als 1,2,3,4-Tetra-phenyl-cyclobutan beanspruchen auch Ciamician u. Silber, B. 35, 4129 (1902), für das von ihnen gewonnene gesättigte „Photodimere" ($C_{28}H_{24}$) des Stilbens vom Schmelzp. 163°. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei Lichtreaktionen sich solche Cyclobutanderivate bilden, wie sie bei chemischen Umsetzungen offenbar nicht auftreten; so ist ja wohl für Truxill- und Truxinsäuren die Formulierung als Cyclobutan-derivate gesichert. — Wir haben eine Probe des kostbaren Präparates, die uns Herr Prof. Stobbe entgegenkommenderweise zur Verfügung stellte, mit dem 1,2,3-Triphenyl-1-methyl-hydrinden ($C_{28}H_{24}$ vom Schmelzp. 163°) und mit dem 1,1,3-Triphenyl-2-methyl-hydrinden ($C_{28}H_{24}$ vom Schmelzp. 165°) verglichen — über die Darstellung der Präparate vgl. die übernächste Abhandlung —; das „Photodimere" des Stilbens ist jedoch mit den beiden genannten Kohlenwasserstoffen nicht identisch.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Methylalkohol, saugt ab und krystallisiert aus Methylalkohol um. Ausbeute an reinem Produkt 10 g. Ein Teil des Äthylens (etwa 4 g) kann bei dieser Methodik unverändert wiedergewonnen werden. Doch ist es nicht ratsam, die Erhitzungsdauer länger auszudehnen, da sonst die Bildung des gesättigten Dimeren vom Schmelzp. 143° nicht immer zu vermeiden ist. Die Innehaltung der gegebenen Vorschrift hingegen führt stets glatt zu dem ungesättigten Dimeren.

Das *gesättigte Dimere* (Schmelzp. 143°) stellt man her durch sechswöchige Einwirkung von 150 ccm konz. Schwefelsäure auf 25 g asym. Diphenyläthylen, Eingießen in Wasser, Ausäthern, Abdampfen, Auskochen des festen Rückstands mit Methylalkohol und Umkrystallisieren des Ungelösten aus Eisessig. Ausbeute 6 g. Das Auskochen mit Methylalkohol dient zur Entfernung geringer Mengen des ungesättigten Dimeren, wie überhaupt die rascheste und zugleich exakteste Trennung der beiden Isomeren die folgende ist: Man kocht mit Methylalkohol aus, in dem das gesättigte Dimere völlig unlöslich ist, das ungesättigte in der Siedehitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, und krystallisiert die ungelöst bleibenden Anteile aus Eisessig um. (Ein solches Gemisch entsteht beispielweise, wenn man 10 g asym. Diphenyläthylen mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 2 Tage stehen läßt und in der angegebenen Weise aufarbeitet.)

Noch besser verläuft die Dimerisation zum gesättigten Dimeren mit *Aluminiumchlorid.*[1]) 5 g asym. Diphenyläthylen, 3,7 g gepulvertes Aluminiumchlorid (1 Mol.) und 25 ccm Benzol werden 24 Stunden stehengelassen. Man gießt in ein Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure, äthert aus und dampft ab. Umkrystallisieren aus Eisessig liefert 3 g reines Produkt.

Wir haben uns ganz allgemein mit der Frage beschäftigt, welche Katalysatoren die beobachtete *Dimerisation* hervorrufen, und werden demnächst im Zusammenhang mit der Erweiterung unseres Beobachtungsmaterials auch nach anderen Richtungen hin darüber berichten.

Versuche mit dem ungesättigten Dimeren (I)

Reduktion mit Natrium und Amylalkohol. 3,6 g Kohlenwasserstoff wurden in 36 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und 2,3 g Natrium in kleinen Portionen durch den Kühler eingetragen. Nach völliger Auflösung des Metalls wurde in ein Gemisch von 50 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig

[1]) Vgl. Wieland u. Dorrer, a. a. O.

Digitized by Google

gegossen und bei 0° stehengelassen. Über Nacht schieden sich 3,2 g Krystalle aus, die aus Propylalkohol in Form großer Stäbe mit aufgesetzten Pyramiden erhalten wurden. Ausbeute 2,8 g. Schmelzp. 122°. Das vorliegende *1,1,3,3-Tetraphenyl-butan* (IX, R=CH_3) wurde bei 55° (sied. Aceton) getrocknet.

0,1375 g Subst.: 0,4686 g CO_2, 0,0859 g H_2O.

$C_{28}H_{26}$ Ber. C 92,8 H 7,2 Gef. C 92,9 H 7,0.

Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff. 3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 6 g rotem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,70) in 75 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben und wurde aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Produkt des vorigen Versuchs 122°.

Wir haben auch versucht, zum 1,1,3,3-Tetraphenyl-butan (IX, R=CH_3) durch katalytische Hydrierung von Tetraphenyl-allyl-äthyl-äther (VIII) und darauf folgende Natriumspaltung des dabei entstehenden gesättigten Äthyläthers (IX, R=OC_2H_5) und nachfolgende Methylierung der Na-Verbindung (IX, R=Na) zu gelangen. Jedoch bewirkte Natrium überraschenderweise nur Abspaltung von Alkohol aus dem gesättigten Äther unter Bildung von *Tetraphenyl-propylen* (X).

VIII $(C_6H_5)_2C{=}CH.C(C_6H_5)_2$ (OC$_2$H$_5$) ⟶ $(C_6H_5)_2CH{-}CH_2.C(C_6H_5)_2$ (R) — IX

X $(C_6H_5)_2CH{-}CH{=}C(C_6H_5)_2$.

3 g Tetraphenylallyl-äthyl-äther (VIII)[1]) wurden mit 1 g Palladium-Katalysator in 15 ccm siedendem Propylalkohol hydriert. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und das ölige hydrierte Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedep.$_{21}$ 279 bis 280° (Bad 290—295°).

0,4600 g Subst.: 1,4944 g CO_2, 0,2835 g H_2O.

$C_{29}H_{28}O$ Ber. C 88,8 H 7,1 Gef. C 88,6 H 6,9.

1 g des hydrierten Äthers wurde 10 Tage mit Natrium geschüttelt und die kaum rosafarbene Lösung durch Zusatz von Jodmethyl entfärbt. Aus dem Äther hinterblieb ein Öl, das nach dem Aufnehmen in heißem Eisessig beim Erkalten völlig krystallisierte.

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 238 (1928).

Digitized by Google

Aus Propylalkohol Stäbe vom Schmelzp. 124°, die durch Mischprobe (125°) und die citronengelbe Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure als *Tetraphenyl-propylen* (X) erwiesen wurden.

Das gesättigte Dimere vom asym. Diphenyläthylen.

Dieser Kohlenwasserstoff (Schmelzp. 143°) ließ sich weder von Natrium und Amylalkohol reduzieren, noch durch Chromsäure in Eisessig oxydieren. Bei langer Einwirkung eines bedeutenden Chromsäureüberschusses wurde nur ein Teil der Substanz völlig zerstört.

Synthese von 1,1,3-Triphenyl-3-methyl-hydrinden (II).

β,β,β-Triphenyl-propionsäure. Die Darstellung erfolgte am besten nach der von Fosse[1]) ohne Einzelheiten angegebenen Methode durch Kondensation von Triphenylcarbinol mit Malonsäure. Da uns die von Hellermann[2]), sowie von Moureu, Dufraisse und Dean[3]) angegebenen Ausführungsformen nicht immer günstige Resultate lieferten, haben wir die folgende Methode ausgearbeitet: 125 g Triphenylcarbinol und 100 g Malonsäure werden im Ölbad am absteigenden Kühler *genau* auf 135—140° erhitzt. Dann wird die Masse in eine große Porzellanschale ausgegossen und mit starkem Ammoniak in Lösung gebracht. Man filtriert, neutralisiert mit Salzsäure, kühlt auf 0° ab und übersättigt schließlich mit Salzsäure. So erhält man 75 g zur Weiterverarbeitung genügend reiner Säure. Aus Eisessig (5 g liefern, aus 13 ccm Eisessig umkrystallisiert, 3 g zurück). Schmelzp. 178—179°.

Chlorid der β,β,β-Triphenyl-propionsäure.[4]) 35 g Triphenylpropionsäure werden mit 120 ccm Thionylchlorid bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung gekocht. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid am Wasserbad abgedampft und der Rückstand durch Anreiben mit Petroläther zum Krystallisieren gebracht, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 30 g. Zur Analyse wurde das Produkt aus Benzin umkrystallisiert. Derbe Prismen vom Schmelzp. 128—129°.

0,1442 g Subst. verbrauchten nach der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge und dem Ansäuern 4,5 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{21}H_{17}OCl$ Ber. Cl 11,0 Gef. Cl 11,1.

1,1-Diphenylhydrindon-(3) (V).[5]) 30 g Triphenyl-propionsäurechlorid

---

[1]) C. r. **145**, 197 (1907). [2]) Am. Soc. **49**, 1735 (1927).

[3]) Bl. [4] **43**, 1367 (1928). Vgl. Moureu, Dufraisse u. Baylocq, Bl. [4] **43**, 1371 (1928); sowie Gagnon, A. ch. [10] **12**, 296 (1929).

[4]) Vgl. Hellermann, a. a. O.; Moureu, a. a. O.

[5]) Vgl. Moureu, a. a. O.; Gagnon, a. a. O.

Digitized by Google

werden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und auf einmal 12 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion wird noch 1 Stunde gekocht und in ein Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure gegossen. Man zieht mit Chloroform aus und erhält nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen bald erstarrenden Rückstand, der mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. 21 g rohes, 18 g reines Keton. Schmelzp. 131—133°.

1,1,3-Triphenyl-3-oxy-hydrinden (VI, R=OH). 13 g Diphenylhydrindon wurden mit 3,5 g Magnesium und 14,2 ccm Brombenzol grignardiert. Man zersetzte mit Schwefelsäure und brachte das im üblichen Aufarbeitungsgang erhaltene ölige Carbinol mit Petroläther zum Krystallisieren. Ausbeute 15 g. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man 8 g zu Drusen vereinigte Nadeln. Schmelzp. 113—115°.

0,1248 g Subst.: 0,4096 g CO_2, 0,0680 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$ Ber. C 89,5 H 6,1 Gef. C 89,4 H 6,1.

Konstitutionsbeweis. 0,5 g Carbinol wurden mit 10 ccm Acetylchlorid 3 Stunden gekocht. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand nach dem Verreiben mit Methylalkohol abgesaugt. Ausbeute 350 mg. Das Produkt schmolz bei 132—134° und war identisch mit *1,1,3-Triphenylinden.*[1])

1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-hydrinden (VI, R=OCH_3). 3 g Carbinol wurden in 20 ccm Xylol gelöst. Nach Zusatz von 0,4 g feinen Kaliumschnitzeln und 6 ccm Jodmethyl kochte man 6 Stunden, versetzte nach dem Erkalten vorsichtig mit Alkohol und Wasser, destillierte mit Wasserdampf, nahm den Destillationsrückstand mit Äther auf und brachte das beim Eindampfen hinterbleibende Öl mit Methylalkohol zum Erstarren; durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man schöne sechsseitige Prismen vom Schmelzp. 160—162°. Die Ausbeute an ganz reinem Produkt betrug nur 0,6 g.

4,578 mg Subst.: 14,980 mg CO_2, 2,60 mg H_2O. — 3,866 mg Subst.: 2,420 mg AgJ.

$C_{28}H_{24}O$ Ber. C 89,4 H 6,4 OCH_3 8,3
Gef. „ 89,2 „ 6,4 „ 8,3.

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 223 (1928).

Digitized by Google

1,1,3-Triphenyl-3-methyl-hydrinden (II). 0,3 g Methyläther wurden mit Natriumpulver 3 Wochen geschüttelt. Dann wurde die rotbraune alkaliorganische Lösung vom Natrium abdekantiert und mit Jodmethyl versetzt. Aus dem Äther hinterblieb bei der Aufarbeitung ein beim Anreiben mit Methylalkohol bald erstarrender Rückstand. Aus Eisessig prächtige Prismen vom Schmelzp. 143°, die nach Löslichkeit, Krystallform und *Mischprobe* identisch waren mit dem oben beschriebenen gesättigten Dimeren des asym. Diphenyläthylens vom gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute 0,3 g.

Konstitutionsbeweis für die Na-Verbindung (VI, R=Na). 250 mg Methyläther (VI, R=OCH_3) wurden in der im vorigen Versuch angegebenen Weise in die Na-Verbindung übergeführt; diese wurde mit Alkohol zersetzt. Aus der ätherischen Lösung hinterblieb ein Öl, das beim Impfen mit einem Kryställchen des 1,1,3-Triphenyl-hydrindens vom Schmelzpunkt 112° vollkommen erstarrte (Ausbeute 200 mg) und nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem genannten Kohlenwasserstoff identisch war.

Über die Einwirkung von Lithium auf das ungesättigte Dimere des asymmetrischen Diphenyläthylens;

von *Ernst Bergmann* und *Harry Weiß*.

Das in der vorausgehenden Arbeit als 2,2,4,4-Tetraphenylbuten-(3), $(C_6H_5)_2C{=}CH.C(C_6H_5)_2.CH_3$ (I), endgültig sichergestellte ungesättigte Dimere des asymmetrischen Diphenyläthylens interessierte aus zwei Gründen in bezug auf sein Verhalten gegen Alkalimetall. Zunächst schien uns interessant festzustellen, in welchem Grade die in der Verbindung vorhandene, gegen Brom und aktivierten Wasser-

Digitized by Google

stoff auffallend resistente *Doppelbindung* für Metalladdition zugänglich ist. Außerdem aber liegt in der Verbindung ein Kohlenwasserstoff von einem Typus vor, welcher durch sein Verhalten gegen Alkalimetall etwas aussagen könnte über den strittigen Verlauf der dimerisierenden Alkalimetall-Addition.[1]) Nach Zieglers Annahme sollte nämlich bei Kohlenwasserstoffen des allgemeinen Typus $(C_6H_5)_2C{=}CH.C(R)_3$ Alkalimetalladdition unter Molekülverdopplung ausgeschlossen sein, es sollte sich vielmehr $(C_6H_5)_2C(Me){-}CH(Me).C(R)_3$ bilden. Die von Schlenk[2]) gegebene Erklärung des Verlaufs dimerisierender Metalladditionen hingegen ließe hier eine dimerisierende Addition ohne weiteres zu.

Unsere Versuche haben ergeben: 1. daß die gewissermaßen latente Kohlenstoff-Doppelbindung zwar für die Aufnahme von *Natrium*[3]) wenig disponiert ist, hingegen mit dem oftmals reaktionsfähigeren Lithium ganz prompt reagiert. Es tritt also auch hier in Erscheinung, daß Äthylene, welche im Sinne der Partialvalenztheorie sehr wenig ungesättigt sind, gegen Alkalimetall richtiges Absättigungsvermögen besitzen.

2. Bei der Hydrolyse der ätherischen Lösung der Li-Verbindung entstanden folgende vier Kohlenwasserstoffe: *1,1,4,4-Tetra-phenyl-buten-(2)*, $(C_6H_5)_2CH{-}CH{=}CH{-}CH(C_6H_5)_2$, as. *Diphenyläthylen*, as. *Diphenyläthan* und endlich *1,2,3-Triphenyl-1-methylhydrinden* (II, R = CH_3). Am einfachsten erklärt sich die Bildung der letztgenannten Verbindung. Schon bei der Untersuchung des *1,1,3,3-Tetraphenyl-propylens* (III) beobachteten Schlenk und Bergmann[4]), daß dieser Kohlenwasserstoff unter substituierender Aufnahme von 1 Atom Lithium und Bildung eines Monolithium-Substitutionsproduktes eines Hydrindens reagiert, nämlich des 1,2,3-Tri-

---

[1]) A. **473**, 36 (1929). Vgl. die Arbeiten von Schlenk u. Bergmann sowie von Ziegler und Mitarbeitern, A. **479**, 42, 123 (1930).

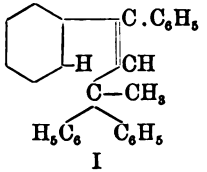
[2]) A. **473**, 45 (1929).

[3]) Auch die Anwendung des von Kuhn und Winterstein, Helv. chim. Acta 12, 495 (1929), empfohlenen, über Phosphorpentoxyd getrockneten Äthers zeitigte kein besseres Ergebnis.

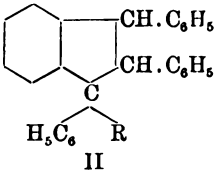
[4]) A. **463**, 51 (1928).

Digitized by Google

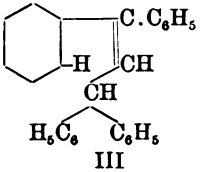
phenyl-hydrindens (II, R = H). Die Bildung von (II, R = CH_3) in unserem Falle entspricht genau diesem Reaktionsverlauf, was durch den Nachweis, daß in der zugehörigen Li-Verbindung nur ein Atom Lithium vorhanden ist, noch besonders sichergestellt ist. Beim Behandeln der metallorganischen Verbindung mit Kohlendioxyd entsteht nämlich das Li-Salz einer *Monocarbonsäure.*



I



II



III

Schwieriger erscheint die Erklärung der Bildung der drei anderen genannten Kohlenwasserstoffe. Hier kam uns der Umstand zu Hilfe, daß wir im Lauf einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung des ungesättigten Dimerisationsproduktes aus *α-Methylstyrol* für dessen Reaktion mit Alkalimetall folgenden Reaktionsverlauf festgestellt hatten:

$$2\,C_6H_5.C(CH_3)=CH.C(CH_3)_2.C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C(CH_3)(Me)-CH.C(CH_3)_2.C_6H_5 \\ C_6H_5.C(CH_3)(Me)-CH.C(CH_3)_2.C_6H_5 \end{matrix}$$

IV
$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2C(Me)-CH- \\ (C_6H_5)_2C(Me)-CH- \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix} -C(C_6H_5)_2.CH_3 \\ -C(C_6H_5)_2.CH_3 \end{matrix}$$

Im 2,4-Diphenyl-2,4-dimethyl-buten-(3) liegt ein dem 2,2,4,4-Tetraphenyl-buten-(3) ganz analoges Gerüst vor, so daß die im gegenwärtigen Fall gleichzeitig aufgefundenen Bruchstücke, as. Diphenyläthylen und as. Diphenyläthan, als Abspaltungsprodukte einer Li-Verbindung der Konstitution IV sich erklären. Es ist anzunehmen, daß die zunächst abgesprengten Radikale $(C_6H_5)_2\dot{C}(CH_3)$ sich disproportionieren, und zwar in analoger Weise, wie das Ziegler und Schnell[1]) in einem andern Fall beobachtet haben.

[1]) A. 437, 227 u. zw. 232 (1924).

Digitized by Google

Daß tatsächlich dimerisierende Addition, und zwar unter je hälftiger Aufnahme eines Atoms Lithium statthat, geht daraus hervor, daß Einwirkung von Kohlendioxyd auf das metallorganische Produkt und nachfolgende Behandlung mit Wasser und Säure zur *1,1,4,4-Tetraphenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1,4)*$(C_6H_5)_2C(COOH).CH{=}CH.C(C_6H_5)_2.COOH$(V), führt. Das Zieglersche Reaktionsschema für die dimerisierende Alkaliaddition versagt also wiederum in einem Fall.

Zu der zuerst skizzierten Bildung von *1,2,3-Triphenyl-1-methyl-hydrinden* sei noch folgendes bemerkt: Es mag vielleicht überraschen, daß diese Ringbildung unter Wanderung einer Phenylgruppe von der 1- in die 2-Stellung vor sich geht. Derartige Phenylwanderungen sind indessen gerade in der Chemie der Indenderivate bereits wiederholt beobachtet worden, so beim *1,1,3-Triphenylinden*[1]), beim *1,1,3-Triphenyl-2-brom-inden*[2]), bei den Derivaten des *3,3-Diphenyl-hydrindons*[3]) und beim *3-Phenyl-inden*[4]).

Versuche.

2,2,4,4-Tetraphenyl-buten-(3)(1) und Lithium.[5])

Die Reaktion mit Lithium setzt sofort ein und führt zu einer tiefbraunen Lösung. Reaktionsdauer 6 Tage.

Umsetzung mit Alkohol: Nach der Entfärbung der Lösung (aus 7 g Äthylen) mit Alkohol wurde mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Beim Anreiben des öligen Rückstandes mit Petroläther schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt (3 g), in Propylalkohol gelöst und im Dewar-Gefäß zur Krystallisation gebracht wurden. Nach

---

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 223 (1928); Ziegler u. Crößmann, B. **62**, 1768 (1929).

[2]) Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 251 (1928).

[3]) Moureu, Dufraisse u. Baylocq, Bl. [4] **43**, 1371 (1928).

[4]) J. v. Braun, B. **62**, 1059 (1929); vgl. B. **54**, 1397 (1921). — Auch in der Indolreihe sind ähnliche Umlagerungen beobachtet worden. Vgl. E. Fischer u. Schmidt, B. **21**, 1811 (1888), und Meyer-Jacobsohn, Bd. 2, Teil 3, S. 233 (1920).

[5]) Zur Darstellung vgl. die vorangehende Abhandlung.

Digitized by Google

6 Stunden wurde die Lösung von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe (163—165°) als *1, 2, 3-Triphenyl-1-methyl-hydrinden* (II, R_2=CH_3)[1]) erwiesen wurden. Aus der abgegossenen Lösung krystallisierte bei 0° der Rest und wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe (137—140°) als *Tetraphenylbuten* erkannt. — Die Petroläthermutterlauge der Rohkrystallisation wurde eindunsten gelassen, wobei sich gewöhnlich in sehr geringer Menge *1, 1, 4, 4-Tetraphenyl-butadien-1,3* abschied; der ölige Rückstand wurde mit Brom titriert. Er bestand etwa aus einem Gemisch gleicher Teile as. *Diphenyläthylen* und as. *Diphenyläthan.*

50,2; 40,7 mg Subst.: verbrauchten 19,7; 15,5 mg Brom.

$C_{14}H_{12}$ + $C_{14}H_{14}$ Ber.: Bromverbrauch 22,2; 18,0 mg Brom.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung des in der üblichen Art erhaltenen Salzgemisches schied sich das Salz der 1,2,3-Triphenyl-1-methyl-hydrinden-1-2-(oder 3)-carbonsäure in fester Form ab; es wurde nach dem Erkalten abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure in die Säure übergeführt und diese zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Prismatische Stäbe von Schmelzp. 276°.

0,1716 g Subst.: 0,5410 g CO_2, 0,0886 g H_2O.

$C_{29}H_{24}O_2$ Ber. C 86,1 H 6,0 Gef. C 86,0 H 5,8.

Der *Methylester*, aus 1,3 g Säure und Diazomethan (aus 2,5 ccm Nitrosomethylurethan) dargestellt, bildete aus Propylalkohol prachtvolle dicke Prismen vom Schmelzp. 149°, die beim Trocknen bei 100° (siedendes Wasser) zum kleinen Teil bereits sublimierten.

0,2418 g Subst.: 0,7645 g CO_2, 0,1340 g H_2O.

$C_{30}H_{26}O_2$ Ber. C 86,1 H 6,2 Gef. C 86,2 H 6,2.

Das im Wasser lösliche zweite Lithiumsalz wurde durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in die freie Säure übergeführt, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in runden Drusen krystallisierte. Der Schmelzpunkt (260° u. Zers.) wurde durch Hinzumischen der obigen Säure auf

[1]) Vergleichsmaterial nach Bergmann u. Weiß; vgl. die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

245—250° herabgedrückt, blieb jedoch beim Hinzugeben von *1,1,4,4-Tetraphenyl-buten-2-dicarbonsäure-1,4*(V)[1]) erhalten.

0,65 g Säure wurden mit 0,5 g Diazomethan verestert. Ein Teil des Esters fiel direkt in großen Stäben aus, der Rest wurde beim Abdampfen der Lösung erhalten. Aus Propylalkohol Stäbe vom Schmelzpunkt 149°, die den Schmelzpunkt des obigen Esters erniedrigten, aber im Gemisch mit dem Dimethylester der Tetraphenyl-buten-dicarbonsäure[1]) den Schmelzpunkt hielten.

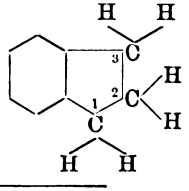
Synthesen in der Indenreihe;

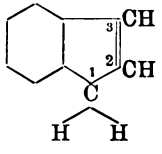
von *Ernst Bergmann* und *Harry Weiß.*

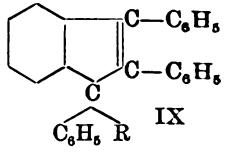
Die synthetischen Möglichkeiten, die zu Kohlenwasserstoffen der Indenreihe führen, sind bisher fast gar nicht ausgenutzt worden. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit zusammenfassend über die Synthese einiger Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe, weil wir glauben, daß wenigstens teilweise unsere Resultate von *allgemeinerem* Interesse sind. Wir selbst benötigten die Kenntnis der Verbindungen für Versuche, über die zum Teil in den der vorliegenden Arbeit vorausgehenden Abhandlungen berichtet wird.

Das Ziel unserer Synthesenwege bildeten die folgenden acht Substanzen:

1,2,3-Triphenyl-1-methyl-hydrinden (I), 1,1,3-Triphenyl-2-methyl-hydrinden(II), 1,3-Diphenyl-2-benzyl-hydrinden(III), 1,2-Diphenyl-3-benzyl-hydrinden (IV), 1-Phenyl-2-methyl-3-benzyl-hydrinden (V), 1,2-Diphenyl-hydrinden (VI), 1,1-Diphenyl-hydrinden(VII),1-Phenyl-2-β-phenäthyl-hydrinden(VIII).







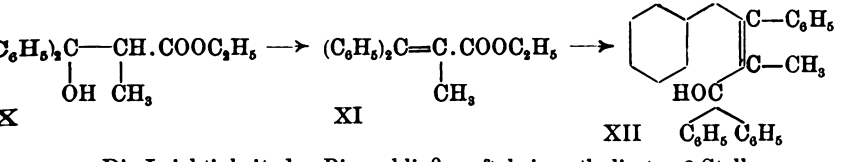
IX

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 102 (1928).

Digitized by Google

Die Synthese von I ging aus vom Methyläther des Triphenylindenols (IX, R=OCH_3). Dieser wurde mit Natrium gespalten[1]) und die alkaliorganische Verbindung mit Jodmethyl zum 1,2,3-Triphenyl-1-methyl-inden (IX, R=CH_3) umgesetzt. Diese (nicht krystallisiert erhaltene) Substanz wurde mit Natrium und Amylalkohol reduziert und lieferte so das gesuchte Produkt I.

Kohlenwasserstoff II war gleichfalls relativ leicht zugänglich. In Anlehnung an die Angaben von Rupe, Steiger und Fiedler[2]) synthetisierten wir aus Benzophenon und α-Brompropionsäure-äthylester mittels Zink über den *β,β-Diphenyl-α-methyl-β-oxy-propionester* (X) den *β-Phenyl-α-methyl-zimtester* (XI) und führten ihn durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in den *1,1,3,3-Tetraphenyl-2-methyl-allylalkohol* (XII) über. An diesem ließ sich der Inden-Ringschluß zum *1,1,3-Triphenyl-2-methyl-inden* durch gelinde Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure leicht bewerkstelligen. Katalytische Hydrierung führte zum Kohlenwasserstoff II.



Die Leichtigkeit der Ringschließung[3]) bei methylierter 2-Stellung ist nicht analogielos. Die β-Phenyl-α-methyl-zimtsäure selbst (entsprechend XI) läßt sich glatt in 2-Methyl-3-phenyl-indon-(1) (XVII) umwandeln[4]), während β-Phenyl-zimtsäure dieser Reaktion nur in geringem Maße unterliegt[5]); und nach K. Ziegler[6]) wird der 3,3-Diphenyl-allylalkohol nicht, wohl aber sein 2-Methyl-derivat mit Eisessig und

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 258 (1928).

[2]) B. **47**, 66 (1914).

[3]) Die analog zu formulierende Bildung von 1,1,3-Triphenylinden aus Tetraphenylallen, die fraglos über das halochrome Salz des Tetraphenylallylalkohols führt, erfolgt unter viel energischeren Bedingungen. Vgl. A. **463**, 223 (1928).

[4]) Rupe, Steiger u. Fiedler, a. a. O., de Fazi, C. **1916**, I, 1147.

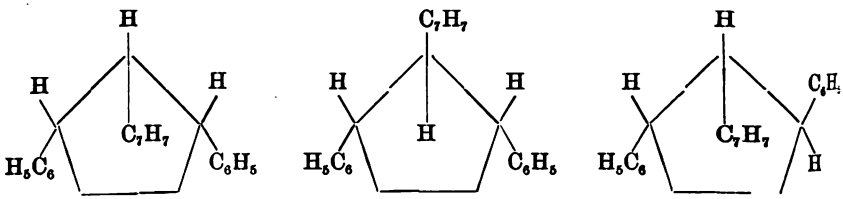
[5]) Störmer u. Förster, B. **52**, 1265 (1918), de Fazi, C. **1920**, III. 244.

[6]) B. **55**, 3414 (1922).

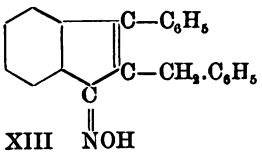
Digitized by Google

Schwefelsäure in ein Inden-Derivat, und zwar 2-Methyl-3-phenyl-inden umgewandelt.[1])

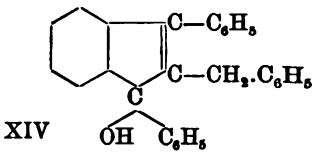
Etwas weiter war der Weg, der uns zum Kohlenwasserstoff III führte. Wir verwandelten das nach Oréchoff[2]) leicht zugängliche *2-Benzyl-3-phenyl-inden* mittels Amylnitrit und Natriumäthylat in das Oxim (XIII). Das Keton selbst entstand aus seinem Oxim unter der Einwirkung von Eisessig–Bromwasserstoffsäure; es ließ sich mit Phenylmagnesiumbromid glatt in das 1,3-Diphenyl-2-benzyl-indenol-(1) (XIV) überführen, das nun mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure reduziert wurde. Dabei entstand ein Gemisch von zwei Körpern der Formel III, der ja theoretisch *drei* Raumisomere entsprechen:



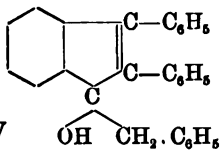
Die beiden Isomeren schmolzen bei 122,5 bzw. 117°, ihr Gemisch bei viel niedrigerer Temperatur.



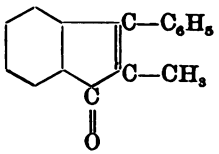
XIII



XIV



XV



XVI

Die Synthese des Hydrindens IV verlief ganz ähnlich wie die der isomeren Verbindung III. Diphenylindon wurde

[1]) Der eine von uns ist mit einer Untersuchung über die Frage beschäftigt, von welchen Faktoren die Ringbildungsleichtigkeit in substituierten Tetraphenylallylalkoholen abhängt.

[2]) C. 1923, I, 1620.

Digitized by Google

mit Benzylmagnesiumchlorid zum nicht krystallisiert erhaltenen 2,3-Diphenyl-1-benzyl-indenol (XV) umgesetzt, das bei der Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff die gesuchte Verbindung IV ergab. In diesem Falle konnte nur eines der drei möglichen Raumisomeren in krystallisiertem Zustand vom Schmelzp. 115° erhalten werden. Es war mit keinem der beiden der Formel III entsprechenden Kohlenwasserstoffe identisch. Identität war nicht von vornherein ausgeschlossen, weil in irgendeinem Stadium der Reaktionsfolge eine intramolekulare Verschiebung eingetreten sein konnte, wie sie wiederholt beobachtet worden ist und wie sie auch in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist.

In den reichlich entstehenden öligen Nebenprodukten des Kohlenwasserstoffs IV liegen möglicherweise die fehlenden räumlichen Isomeren vor. Ein solches öliges Gemisch von richtiger analytischer Zusammensetzung entstand auch bei dem Versuch, zu dem Kohlenwasserstoff V zu gelangen, indem 2-Methyl-3-phenylindon (XVII), für das im experimentellen Teil eine sehr einfache Darstellungsweise angegeben ist, mit Benzylmagnesiumchlorid zu dem — nicht rein erhaltenen — 1-Benzyl-2-methyl-3-phenyl-indenol-(1) umgesetzt und letzteres mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure reduziert wurde.

Zur Gewinnung von VI gingen wir aus von dem von Oréchoff[1]) beschriebenen *2,3-Diphenylinden*. Es verhielt sich zwar gegen katalytisch erregten Wasserstoff auffallend träge, ließ sich aber mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure zu einem Dihydroderivat der Formel VI vom Schmelzp. 125—126° reduzieren. Bei Verwendung von Natrium und Amylalkohol als Reduktionsmittel konnte außerdem noch ein isomeres Dihydroderivat — das theoretisch ja in zwei isomeren Formen denkbar ist — isoliert werden; es schmolz bei 89°.

Für das mit VI isomere Produkt VII lag eine Vorschrift von Moureu[2]) vor, der die Substanz aus dem Hydrazon des 3,3-Diphenylhydrindons nach der Methode von L. Wolff erhielt, aber nicht genauer beschrieb. Noch ehe die ausführliche Mitteilung von Gagnon[3]) erschienen war, hatten wir die reine Verbindung auf ähnlichem Wege synthetisiert. Sie schmolz bei 66°.

Erfolglos waren unsere bisherigen Bemühungen, den Kohlen-

[1]) B. 47, 89 (1914).
[2]) Moureu, Dufraisse und Gagnon, C. r. 189, 217 (1928).
[3]) A. ch. [10] 12, 296 (1929).

Digitized by Google

wasserstoff VIII zu synthetisieren. Vergeblich versuchten wir, das 2-Methyl-3-phenyl-indon (XVII) mit Benzaldehyd zum 2-Styryl-3-phenyl-indon zusammenzulegen[1]), das bei solcher Reduktion VIII geliefert hätte, vergeblich auch, γ-Phenyl-α-brom-buttersäure-ester mit Benzophenon und Zink, analog wie dies oben (S. 65) ausgeführt ist, zum Oxyester $(C_6H_5)_2 : C(OH).CH(CO_2R).CH_2.CH_2.C_6H_5$ zu kondensieren und diesen mit konz. Schwefelsäure in das wohl leicht zu VIII reduzierbare 2-β-Phenäthyl-3-phenyl-indon-(1) überzuführen.

Versuche.

1,2,3-Triphenyl-1-methyl-hydrinden (I).

2,2 g Triphenylindenol-methyläther (IX; R=OCH_3)[2]) wurden 8 Tage mit Natrium geschüttelt. Die vom Metall abdekantierte Suspension der erhaltenen zitronengelben Verbindung (IX; R=Na) wurde mit 5 ccm Jodmethyl bis zur völligen Entfärbung reagieren gelassen. Der aus dem Äther hinterbleibende Rückstand konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Daher wurde er in 21 ccm Amylalkohol gelöst und mit 1,4 g Natrium in der üblichen Weise reduziert. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, das mit etwas Essigsäure angesäuert war. Bei 0° schied sich zwischen den Schichten das Reduktionsprodukt als klebriger Niederschlag ab, der in siedendem Eisessig gelöst und einige Zeit sich selbst überlassen wurde. Dabei krystallisierte in guter Ausbeute der gesuchte Kohlenwasserstoff I aus. Er wurde abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schöne, meist sechseckige Tafeln, die bei 163—164° schmolzen und zur Analyse bei 100° (siedendes Wasser) getrocknet wurden.

4,881 mg Subst.: 16,635 mg CO_2, 3,00 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7 Gef. C 93,0 H 6,9.

1,1,3-Triphenyl-2-methyl-hydrinden (II).

β,β-Diphenyl-α-methyl-β-oxy-propionsäureäthylester (X): 19,5 ccm (27,1 g) frisch destillierter α-Brompropionester (Siedep.$_{30}$ 76—77°) werden mit 22,5 g Benzophenon und

[1]) Wie dies z. B. beim Chinaldin möglich ist.

[2]) Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 258 (1928).

Digitized by Google

10 g Zink („Flitter, fein") in 75 ccm trockenem Benzol bis zum Einsetzen der lebhaften Reaktion und nach deren Aufhören noch eine Stunde gekocht. Dann wird von der Hauptmenge des unverbrauchten Zinks in Eis-H_2SO_4 abgegossen und am anderen Tage nach Zusatz von Essigester — zur Auflösung der auskrystallisierten Anteile — abgetrennt und eingedampft. Der bald erstarrende ölige Rückstand wird abgesaugt und mit eiskaltem Methylalkohol bis zur Farblosigkeit gewaschen. Aus Benzin lange prismatische Stäbe vom Schmelzp. 102—103°. Ausbeute: 21 g.

2,2-Diphenyl-1-methyl-acrylsäure-äthylester (XI): 30 g Oxyester werden mit 90 ccm 85-proc. Ameisensäure (technisch) 2 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt; die Masse (zwei Schichten) wird in Wasser eingegossen. Das Öl erstarrt bald zu trichterförmigen Drusen. Aus Benzin kleine, irisierende Rechtecke vom Schmelzp. 84°.

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-methyl-allylalkohol (XII): 23 g Ester werden mit 6,3 g Magnesium und 27,1 ccm Brombenzol (3 Mol) grignardiert, wobei keine *merkbare* Reaktion eintritt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salmiak erhält man als Reaktionsprodukt ein schmieriges, gelbrotes Öl, aus dem durch Anreiben mit Methylalkohol jedoch nur 3,5 g Carbinol zu gewinnen waren. Aus Benzin blendend schöne, glasklare Prismen vom Schmelzp. 119°. Trocknung bei 100° (siedendes Wasser).

0,1511 g Subst.: 0,4964 g CO_2, 0,0933 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O$ Ber. C 89,4 H 6,4 Gef. C 89,6 H 6,9.

1,1,3-Triphenyl-2-methyl-inden: 1,5 g Carbinol (XII) werden, fein gepulvert, in 35 ccm absolutem Alkohol gelöst. Auf Zusatz einer Mischung von 0,5 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm absolutem Alkohol tritt zunächst Grünfärbung, dann eine weißliche Trübung auf; bald beginnen sich kleine kugelige Aggregate auszuscheiden, deren Bildung durch zwölfstündiges Stehen bei 0° vervollständigt wird. Aus wenig Benzin zugespitzte, ovale Stäbe vom Schmelzp. 150°. Ausbeute quantitativ. Trocknung bei 100° (siedendes Wasser).

Digitized by Google

0,2010, 0,1237 g Subst.: 0,6906, 0,4245 g CO_2, 0,1117, 0,0674 g H_2O.

$C_{28}H_{22}$ Ber. C 93,9 H 6,1
Gef. „ 93,7, 93,6 „ 6,2, 6,1.

Bei einem Versuch wurde dieser Kohlenwasserstoff direkt bei der Umsetzung von XI mit Phenylmagnesiumbromid erhalten.

1,1,3-Triphenyl-2-methyl-hydrinden (II): 1 g des Indens wurde mit 1 g Katalysator und 15 ccm Propylalkohol 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Nach dem Erkalten der filtrierten Lösung wurde das ausgeschiedene Reduktionsprodukt abgesaugt und aus wenig Propylalkohol umkrystallisiert. Farblose blitzende Prismen vom Schmelzpunkt 165°.

Der Schmelzpunkt des Gemisches mit dem isomeren I lag nach längerer Sinterung bei 150—155°. Trocknung bei 100° (siedendes Wasser).

0,0736 g Subst.: 0,2518 g CO_2, 0,0426 g H_2O.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7 Gef. C 93,3 H 6,5.

Synthese zweier 1,3-Diphenyl-2-benzyl-hydrindene (III).

2-Benzyl-3-phenyl-inden. Nach der Angabe von Oréchoff[1]) wurden 100 g Tribenzylcarbinol mit 400 g Acetylchlorid vier Stunden gekocht. Dann wurde das überschüssige Säurechlorid abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen. Beim Durcharbeiten der halbfesten Masse mit viel Äther ging ein Teil in Lösung; der Rückstand (5,8 g) wurde getrocknet und aus Eisessig oder Propylalkohol umkrystallisiert. Schöne Stäbe, die bei 186° unter stürmischer Zersetzung schmolzen und zur Analyse bei 100° (siedendes Wasser) getrocknet wurden. Es lag in ihnen die bisher noch unbekannte Acetylverbindung des Tribenzylcarbinols vor.

0,0914 g Subst.: 0,2795 g CO_2, 0,0564 g H_2O.

$C_{24}H_{24}O_2$ Ber. C 83,7 H 7,0 Gef. C 83,4 H 6,9.

Dieselbe Verbindung wurde in noch größerer Menge (30 g) erhalten, als die ätherische Lösung mit Soda entsäuert und eingedampft und der ölige Rückstand mit Petroläther verrieben wurde. Die Substanz wurde abgesaugt und das Filtrat im Vakuum destilliert. 42 g vom Siedep.$_{18}$ 245—246°. In der farblosen Flüssigkeit lag, wie die Analyse zeigte, das gesuchte, schon von Oréchoff beschriebene 1-Phenyl-2,2-dibenzyl-äthylen vor.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

0,1877 g Subst.: 0,6375 g CO_2, 0,1174 g H_2O.

$C_{22}H_{20}$ Ber. C 93,0 H 7,0 Gef. C 92,6 H 7,0.

Man kann die Ausbeute an *Phenyl-dibenzyl-äthylen* beträchtlich erhöhen, wenn man die Acetylverbindung nicht abtrennt, sondern das gesamte Rohprodukt der Acetylchlorideinwirkung destilliert. Dabei (auch beim Schmelzen!) spaltet sich nämlich aus dem Acetat quantitativ Essigsäure ab.

Die Darstellung von 2-Benzyl-3-phenyl-inden geschah nach Oréchoff durch Bromierung des 1-Phenyl-2,2-dibenzyl-äthylens und dreistündiges Erhitzen des rohen Dibromids auf 170°. Das erhaltene ölige Produkt krystallisierte bei zwölfstündigem Stehen mit Aceton. Wir beobachteten einen erheblich höheren Schmelzpunkt als Oréchoff, nämlich 96—98° (nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol). Jedoch zeigte die Analyse der bei 55° (siedendes Aceton) getrockneten Substanz das Vorliegen des gesuchten Indenderivats an. Ausbeute: 16 g aus 40 g Phenyl-dibenzyl-äthylen.

0,1922 g Subst.: 0,6620 g CO_2, 0,1049 g H_2O.

$C_{22}H_{18}$ Ber. C 93,6 H 6,4 Gef. C 93,9 H 6,1.

2-Benzyl-3-phenyl-indon-oxim (XIII): 2 g Benzyl-phenyl-inden werden im Wasserbad in Alkohol gelöst und bei gelinder Wärme mit 3,8 ccm Amylnitrit und einer Auflösung von 1,8 g Natrium in 25 ccm Alkohol versetzt. Die dunkel gewordene Flüssigkeit wird über Nacht stehen gelassen, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat hinterläßt der Äther beim Abdampfen einen schnell erstarrenden Rückstand, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen (Ausbeute 1,4 g) und zur Analyse (Trocknung bei 100°) aus Benzol umkrystallisiert wird. Leuchtend gelbe Krystalldrusen vom Schmelzp. 174—176°. Konz. Schwefelsäure färbt violettstichig hellrot.

0,0957 g Subst.: 0,2983 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.

$C_{22}H_{17}ON$ Ber. C 85,0 H 5,5 Gef. 85,0 H 5,5.

2-Benzyl-3-phenyl-indon-(1): 8 g Oxim werden mit 2 g Kupferoxyd verrieben; die Mischung wird mit 400 g Eisessig und 100 g Eisessig-HBr (Kahlbaum) 4 Stunden stehen gelassen, sodann 4 Stunden gekocht — die Farbe schlägt dabei von Violett (halochromes Salz des Oxims) nach Grün (halochromes Salz des Indens) um — und in 1,5 Liter Wasser gegossen. Sodann wird ausgeäthert, entsäuert, getrocknet, abgedampft und der Rückstand mit Aceton zur Krystal-

Digitized by Google

lisation gebracht und abgesaugt. Ausbeute: 3,2 g. Aus Propylalkohol gelbrote Krystalle vom Schmelzp. 113—114°, die konz. H_2SO_4 smaragdgrün färben und zur Analyse bei 55° (siedendes Aceton) getrocknet wurden.

4,338 mg Subst.: 14,160 mg CO_2, 2,15 mg H_2O.

$C_{22}H_{16}O$ Ber. C 89,2 H 5,4 Gef. C 89,0 H 5,56.

1,3-Diphenyl-2-benzyl-indenol-(1) (XIV): 3,2 g Benzylphenyl-inden werden mit 1,8 g Magnesium und 7,5 ccm Brombenzol grignardiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Ätherrückstand krystallisiert beim Anreiben mit Benzin. Ausbeute: 2 g. Aus Ligroin (Siedep. 120—130°) schöne, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 109—112° schmolzen, H_2SO_4 rotbraun färben und zur Analyse bei 55° (siedendes Aceton) getrocknet wurden.

4,850 mg Subst.: 15,950 mg CO_2, 2,51 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}O$ Ber. C 90,0 H 5,9 Gef. C 89,7 H 5,8.

1,3-Diphenyl-2-benzyl-hydrindene (III): 2 g Carbinol (XIV) wurden mit 4 g rotem Phosphor und 10 ccm HJ (d = 1,7) in 50 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert und der Rückstand durch Anreiben mit Petroläther zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen 1,2 g wurden in 35 ccm siedendem Methylalkohol gelöst. Beim langsamen Erkalten schied sich eine rosafarbene, harte, aus runden Drusen bestehende Krystallkruste aus, auf der Aggregate langer, glasklarer Prismen angewachsen saßen. Die beiden Substanzen wurden mechanisch getrennt. Die rosafarbenen Drusen wurden nacheinander aus Propylalkohol und Benzin umkrystallisiert. Prächtige, farblose, gewöhnlich verkrümmte Stäbe vom Schmelzp. 121—122,5°, die zur Analyse bei 55° (siedendes Aceton) getrocknet wurden.

5,024 mg Subst.: 17,158 mg CO_2, 3,05 mg H_2O. — 0,137, 0,350 mg Subst.: in 1,600, 3,200 mg Campher: $\Delta = 10, 12°$.

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 360
	Gef.	„ 93,1	„ 6,8	„ 342, 365.

Die langen, glasklaren Prismen wurden durch wiederholte Krystallisation aus Propylalkohol gereinigt und schmolzen

Digitized by Google

bei 117—118°, im Gemisch mit dem Körper vom Schmelzpunkt 121—122,5° jedoch schon, als die Probe bei 105° in den Schmelzpunktskolben gebracht wurde. Trocknung wie oben.

0,1044 g Subst.: 0,3563 g CO_2, 0,0644 g H_2O.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7 Gef. C 93,1 H 6,9.

Beim Eindunsten der methylalkoholischen Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Gemisches wurde gleichfalls nur dieses Gemisch erhalten und nach dem Auslesen identifiziert.

1,2-Diphenyl-3-benzyl-hydrinden (IV).

12 g Diphenylindon[1]) wurden mit 3,1 g Magnesium und 16 g Benzylchlorid grignardiert. Das in der üblichen Weise erhaltene Carbinol (XV) wurde durch Wasserdampfdestillation von leicht flüchtigen Verunreinigungen (Dibenzyl, Toluol) befreit. Da es nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, wurden 10 g mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,70) und 20 g rotem Phosphor in 250 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entfärbt, getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Öl erstarrte beim Stehen mit Alkohol und etwas Aceton zum großen Teil. Die Krystalle wurden abgesaugt und durch wiederholte Krystallisation aus Propylalkohol als verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 115° erhalten. Ausbeute: 2,5 g. Die Mischprobe mit den beiden gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen der Formel III ergab beträchtliche Depression (110—117° bzw. 103—107°).

4,912 mg Subst.: 16,805 mg CO_2, 2,94 mg H_2O. — 0,430 mg Subst.: 3,615 mg Campher: $\Delta = 14°$.

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 360
	Gef.	„ 93,1	„ 6,7	„ 340.

1-Benzyl-2-methyl-3-phenyl-hydrinden (V).

2-Methyl-3-phenyl-indon (XVI): In Anlehnung an eine Bemerkung von de Fazi[2]) wurden 74 g β,β-Diphenyl-α-methyl-β-oxy-propionsäureäthylester (Darstellung vgl. oben) in 370 ccm konz. Schwefelsäure unter lebhaftem Turbinieren flott eingetragen. Dabei tritt merkliche Er-

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 257 (1928).

[2]) Rupe, Steiger u. Fiedler, a. a. O., de Fazi, C. **1916**, I, 1147.

Digitized by Google

wärmung ein, und der Ester löst sich zu einer smaragdgrünen, viskosen Flüssigkeit, die das halochrome Sulfat des Indens enthält. Letzteres scheidet sich in fester Form aus, wenn die Flüssigkeit nach dreistündigem Rühren in Eiswasser gegossen wird. Man zieht mit Chloroform aus, entsäuert und dampft ein. Der Rückstand erstarrt schnell und wird mit Alkohol verrieben und abgesaugt. 50 g zur Weiterverarbeitung genügend reines Material vom Schmelzp. 83—84°.

11 g Methyl-phenyl-indon wurden unter Kühlung in die in einer Schlenk-Röhre befindliche Grignard-Lösung aus 3,7 g Magnesium und 17,3 ccm Benzylchlorid eingetragen und unter Stickstoff sich selbst überlassen. Nach drei Tagen wurde mit Eis und Salmiak zersetzt und der Ätherrückstand — ein gelbrotes Öl — (16 g) mit 32 g Phosphor und 80 ccm HJ (d = 1,7) in 400 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Das bei 16 mm und 242—245° (Bad 260—265°) siedende, zähe, gelbe Öl besaß etwa die verlangte Zusammensetzung.

0,0562 g Subst.: 0,1896 g CO_2, 0,0348 g H_2O.

$C_{23}H_{22}$ Ber. C 92,6 H 7,4 Gef. C 92,0 H 6,9.

Synthese zweier 1,2-Diphenyl-hydrindene (VI).

2,3-Diphenylinden stellten wir nach Oréchoff[1]), ausgehend vom α-Benzylstilben dar. Letzteres gewannen wir folgendermaßen: Das aus 40 g Magnesium, 196 g Benzylchlorid und 112 g Benzoësäure-ester gewonnene Phenyl-dibenzyl-carbinol (150 g) wurde in warmem Eisessig gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen konz. H_2SO_4 durch zweistündiges Erwärmen am Wasserbad dehydratisiert. Aus dem durch Eingießen in Wasser, Ausäthern, Entsäuern, Trocknen und Eindampfen gewonnenen Öl schieden sich bei zweitägigem Stehen 33 g reines α-Benzyl-stilben ab. Der ölige Rest wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Nach einem reichlichen Vorlauf ging die Hauptmenge des Öls bei 12 mm und 224° über; sie erstarrte vollständig beim Animpfen mit einem Krystall von α-Benzyl-stilben. Schmelzp. 63°.

3 g 2,3-Diphenylinden wurden mit 6 g rotem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure 3 Stunden in 75 ccm siedendem Eisessig zur Reaktion gebracht. Bei der Aufarbeitung wurden 1,4 g Reaktionsprodukt krystallisiert erhalten. Aus

[1]) B. 47, 89 (1914).

Digitized by Google

Benzin prachtvolle glasklare Stäbe vom Schmelzp. 123 bis 124,5°.

4,696 mg Subst.: 16,085 mg CO_2, 2,82 mg H_2O. — 0,290, 0,222 mg Subst.: in 3,120, 2,050 mg Campher Δ = 14,8, 17,1°.

$C_{21}H_{18}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 270
	Gef.	„ 93,4	„ 6,7	„ 251, 253.

3 g 2,3-Diphenylinden wurden in 40 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und allmählich in die Lösung 2,6 g Natrium eingetragen. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde die Masse in Wasser gegossen, das mit 10 ccm Eisessig angesäuert war. Bei zwölfstündigem Stehen bei 0° schieden sich zwischen den Schichten 2,1 g feste Substanz ab, die deutlich aus zwei Krystallarten bestand, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und kleinen Drusen. Die 2,1 g wurden abgesaugt und aus reichlich Propylalkohol umkrystallisiert. 1,1 g Stäbe vom Schmelzp. 123—124,5°, die durch Mischprobe mit dem obigen Reduktionsprodukt identifiziert wurden. Beim Eindampfen der propylalkoholischen sowie der mit Kaliumcarbonat getrockneten amylalkoholischen Mutterlauge schieden sich 0,7 bzw. 0,1 g Substanz aus, die aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert wurden und schließlich scharf bei 89° schmolzen. Es lag in ihnen das zweite 1,2-Diphenyl-hydrinden vor.

4,566 mg Subst.: 15,570 mg CO_2, 2,77 mg H_2O. — 0,240, 0,293 mg Subst. in 2,480, 3,010 mg Campher: Δ = 14,9, 16,2°.

$C_{21}H_{18}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 270
	Gef.	„ 93,0	„ 6,8	„ 260, 240.

Digitized by Google

Über Pilzcerebrin. I;

von *Fritz Reindel.*

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 24. März 1930.)

Als vor etlichen Jahren die Arbeiten mit Ergosterin aufgenommen wurden, machte sich bei der Darstellung des Ausgangsmaterials aus Hefefett ein Begleitkörper störend bemerkbar, worauf schon in der 2. Mitteilung[1]) über Ergosterin hingewiesen wurde. Dieser Begleitkörper verhinderte bzw. verzögerte die Krystallisation des Ergosterins, ließ sich aber dadurch abtrennen, daß er sich bei längerem Stehen der ätherischen Lösung des Sterins infolge seiner Schwerlöslichkeit in Äther allmählich absetzte. Die Reindarstellung dieses *stickstoffhaltigen* Begleitkörpers gelingt entweder durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder besser durch vieltägige Extraktion des Rohproduktes mit Äther im Soxhlet-Apparat. Die Verbindung wird dabei in farblosen zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 143—144° erhalten.

Es ist nicht das erstemal, daß man bei der Aufarbeitung von Pilzen auf Sterine stickstoffhaltigen Begleitkörpern begegnet. In mehr oder weniger reinem Zustand haben schon frühere Bearbeiter die Verbindung in Händen gehabt. So erhielten Bamberger und Landsiedl[2]) aus dem Pilz *Lycoperdon bovista* eine stickstoffhaltige Verbindung vom Schmelzp. 180—200°, die sie als einen zur Gruppe der Cerebroside gehörenden Körper ansprechen.

Später hat Zellner[3]) aus *Amanita muscaria* und *Hypholoma fasciculare* eine Verbindung vom Schmelzp. 139° erhalten, die ebenfalls Stickstoff enthielt. In bezug auf Reindarstellung am weitesten ist zweifellos R. Rosenthal[4])

[1]) A. 460, 217 (1928).
[2]) Mo. 26, 1109 (1905).
[3]) Mo. 32, 133 (1911).
[4]) Mo. 43, 244 (1922).

Digitized by Google

gekommen. Er hat seine bei 135—136° schmelzende Verbindung analysiert (gef. C 73,44, H 12,85, N 2,52) und auch von einem früher von Zellner dargestellten Präparat die analytische Zusammensetzung bestimmt (gef. C 73,69, 73,52, 73,00; H 12,43, 12,42 12,51; N 3,98, 4,19). R. Rosenthal[1]) hat auch die ersten Schritte zur Konstitutionsaufklärung unternommen und festgestellt, daß sein Produkt sich mit Essigsäureanhydrid in ein bei 62—63° schmelzendes Acetylderivat überführen läßt, aus dem er aber durch Verseifen nur den unreinen Grundkörper zurückerhalten konnte. Überdies hat er durch den Abbau versucht, in die Konstitution einzudringen. Durch Kochen mit methylalkoholischer Bariumhydroxydlösung konnte er eine Spaltung in eine noch 1,4 Proc. Stickstoff enthaltende Säure vom Schmelzp. 95° und eine nicht näher charakterisierte Base erzielen. E. Hartmann und J. Zellner[2]) haben dieselbe Verbindung noch aus zwei anderen Pilzarten: *Polyporus pinicola* und *Marasmius scorodonius* erhalten.

Nach den Eigenschaften, insbesondere nach den ausgeführten Analysen, ist kein Zweifel möglich, daß die aus den erwähnten Pilzen isolierte und die in dieser Arbeit aus Hefe erhaltene Verbindung identisch sind. Es scheint also, daß die Pilze nicht nur eine gemeinsame charakteristische Steringruppe: *Ergosterin*, *Zymosterin*, *Fungisterin*, sondern auch ebenso spezifische, stickstoffhaltige Begleitkörper enthalten. Es ist zweckmäßig für diese, den (soviel wir sehen können) zuerst von Zellner[3]) gebrauchten Namen *Pilzcerebrin* beizubehalten, nachdem diese Körperklasse ihrem Aufbauprinzip nach zweifellos viel Ähnlichkeit mit den Begleitern des Cholesterins in der Gehirnsubstanz, den *Cerebrosiden* besitzt.

Wie obige kurze Literaturzusammenstellung ergibt, ist bis jetzt von keiner Seite versucht worden, eine Bruttoformel aufzustellen. Das ist darauf zurückzuführen, daß den bisherigen Bearbeitern nur winzige Mengen von Material zur Verfügung standen. Seitdem jedoch das Er-

[1]) Mo. 43, 244 (1922). [2]) Mo. 50, 194, 204 (1928). [3]) a. a. O.

Digitized by Google

gosterin ein in größeren Mengen in der Fabrik dargestelltes Produkt ist, sind natürlich auch die bisher wertlosen stickstoffhaltigen Begleitkörper in größerer Menge zugänglich.

Die Firma E. Merck, Darmstadt, hat zur Durchführung dieser Untersuchung größere Mengen Rohcerebrin zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle der ergebenste Dank ausgesprochen sei.

Dem reinen Pilzcerebrin vom Schmelzp. 143—144° und einem $[\alpha]_D = +12{,}1^0$ (Pyridin) kommt nach zahlreichen, mit den Werten von R. Rosenthal[1]) gut übereinstimmenden Analysen die Formel $C_{42}H_{85}NO_5$ zu. Eine nach Zerewitinoff vorgenommene Bestimmung zeigte fünf aktive Wasserstoffatome an, die, wie sich später ergeben wird, sich auf 4 OH und eine CO—NH-Gruppe verteilen, wodurch auch die Natur des Stickstoffs gekennzeichnet ist. Für die Bestimmung des Molekulargewichts konnte, der Löslichkeitsverhältnisse wegen, nur das *Triacetylderivat* verwendet werden, das entweder mit Essigsäureanhydrid durch Kochen (wie Rosenthal) oder besser und reiner mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von absolutem Pyridin erhalten wurde. Es schmilzt rein bei 68—69° (Rosenthal, Schmelzpunkt 62—63°) und zeigte in Chloroform eine Drehung von $[\alpha]_D = +19{,}6^0$. Die Acetylverbindung nimmt bei der katalytischen Hydrierung keinen Wasserstoff auf und entfärbt nicht Brom in Chloroformlösung, eine ungesättigte Bindung ist also nicht vorhanden.

Unter Anlehnung an die bei den Cerebrosiden angewendete Spaltungsmethode wurde nunmehr versucht, durch Einwirkung von Mineralsäuren eine *Aufspaltung* zu erzielen. Als beste Methode erwies sich die Hydrolyse mit kochender, wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure. Bei mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler geht das Pilzcerebrin bis auf wenige grobe Klumpen (A) allmählich in Lösung. Unter gleichzeitiger Spaltung in zwei Teile: eine *stickstofffreie Säure* (B) und eine *basische Komponente* (C).

A. A ist nicht, wie man annehmen könnte, unverändertes Ausgangsmaterial, sondern ein um 1 Mol. Wasser

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

ärmeres Produkt, ein *Anhydrocerebrin*: $C_{42}H_{83}NO_4$, das aus Äthylalkohol krystallisiert (Schmelzp. 119°) erhalten wird.

B. Die durch Spaltung des Pilzcerebrins entstandene Säure scheidet sich (zum Teil verestert) beim Abkühlen in Form von gebogenen, verfilzten Nadeln ab, die nach Reinigung über das Kaliumsalz oder über ihre Ester die reine Säure $C_{26}H_{52}O_3$ vom Schmelzp. 103,5—105° ergeben. Sie ist eine *α-Oxy-hexacosansäure*, wovon wir uns durch Darstellung des entsprechenden *Chloralids*, des besonders charakteristischen und schön krystallisierten Umsetzungsproduktes mit Chloral überzeugten. Die Fähigkeit, sich mit Chloral unter Austritt eines Moleküls Wasser zu kondensieren, wird allgemein als ein Charakteristikum der α-Oxysäuren[1]) betrachtet. Auch die *Cerebronsäure* $C_{24}H_{48}O_3$, die aus den Cerebrosiden durch analoge Spaltung erhaltene α-Oxysäure gibt diese typische Reaktion.[2]) Lange Zeit schien es, als ob die aus dem Pilzcerebrin isolierte Säure identisch sei mit Cerebronsäure aus Ochsenhirn. Der Schmelzpunktsvergleich der beiden Säuren und ihrer Ester ergab eine deutliche Depression, worüber im Versuchsteil berichtet wird. Auch mit der von Brigl[3]) synthetisch gewonnenen, bei 101—102° schmelzenden α-Oxy-n-pentacosansäure $C_{25}H_{50}O_3$, gibt die Spaltsäure aus Pilzcerebrin eine Depression.

Die α-Oxy-hexacosansäure läßt sich durch Permanganat in Aceton oder besser durch Chromsäure in Eisessig mit über 90 Proc. Ausbeute überführen in eine *Pentacosansäure* $C_{25}H_{50}O_2$, Schmelzp. 79—81°, die ebenfalls durch Analyse, Ester charakterisiert, deren Kettenlänge vor allem besonders sorgfältig durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Lauge, sowie durch Bestimmung des Molekulargewichts in Campher festgelegt wurde.

Durch Reduktion mit Jodwasserstoff läßt sich die Oxysäure unter Beseitigung der OH-Gruppe überführen in eine *Hexacosansäure* $C_{26}H_{52}O_2$, Schmelzp. 85,5—86,5°, die außer-

[1]) A. **193**, 1 (1878). [2]) H. **95**, 192 (1915).
[3]) H. **95**, 161 (1915).

Digitized by Google

dem durch ihren bei 60—61,5° schmelzenden Äthylester näher charakterisiert wurde.

In der Absicht, das der Oxysäure $C_{26}H_{52}O_3$ entsprechende Lactid oder die entsprechende ungesättigte Säure zu erhalten, wurde dieselbe bei gewöhnlichem Druck langsam der Destillation unterworfen. Dabei findet bei 220° deutlich sichtbare Wasserabspaltung statt. Wie jedoch die isolierten Produkte zeigen, hat eine tiefer greifende Zersetzung stattgefunden. Als zunächst einziges, einheitliches Produkt konnte ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{52}$, Schmelzp. 49,5—51° isoliert und durch Analyse und Molekulargewicht festgelegt werden.

Hinsichtlich des Vergleichs mit bekannten Oxysäuren sei hier ergänzt, daß auch eine Oxysäure $C_{26}H_{52}O_3$, die A. Cruto aus Cerebron isoliert haben will, wegen ihres Schmelzp. 85—86° nicht in Frage kommt. Ein Vergleich der beiden aus der Oxysäure gewonnenen Fettsäuren ergibt, daß die durch Oxydation gewonnene Säure $C_{25}H_{50}O_2$ in ihren Eigenschaften am nächsten einer in der Literatur als *Isopentacosansäure* beschriebenen Säure kommt:

Isopentacosansäure: Schmelzp. 78,5°, Äthylester Schmelzp. 57°.
Eigene Säure $C_{25}H_{50}O_2$: Schmelzp. 79,5—81°, Äthylester Schmelzpunkt 57,5—58°.

Dagegen zeigt die durch Jodwasserstoff gewonnene Fettsäure $C_{26}H_{52}O_2$ gegenüber der wohl einwandfreiesten Angabe der Literatur in bezug auf *Cerotinsäure* sowohl, wie auch in bezug auf synthetisch gewonnene n-Hexacosansäure deutliche Differenzen.

Cerotinsäure . . .	Schmelzp. 78,5°	Äthylester	Schmelzp. 60°
n-Hexacosansäure .	„ 88—89°	„	„ —
Eig. Säure $C_{26}H_{52}O_2$	„ 85,5—86,5°	„	„ 60°

Bei der großen Unklarheit der Literatur, sowohl in bezug auf Namengebung, wie in bezug auf Schmelzpunktsangaben auf dem Gebiete der höheren Fettsäuren von C_{23}—C_{27}, bei dem Versagen der Mischschmelzpunkt-Methode[1]) wird sich eine sichere Aussage über die endgültige

[1]) Vgl. hierzu auch H. 179, 319 (1928).

Digitized by Google

Konstitution der Oxysäure $C_{26}H_{52}O_3$ nur auf dem Wege allmählichen Abbaus oder durch umfassende Synthesen ergeben.

C. Wie eingangs erwähnt, besitzt das Pilzcerebrin die Formel $C_{42}H_{85}NO_5$. Durch Hydrolyse mit wäßrig methylalkoholischer Salzsäure ist eine Oxysäure $C_{26}H_{52}O_3$ abgetrennt worden. Nach der Spaltungsgleichung:

$$C_{42}H_{85}NO_5 + H_2O = C_{26}H_{52}O_3 + C_{16}H_{35}NO_3$$

ist eine Base $C_{16}H_{35}NO_3$ zu erwarten.

Die Bemühungen, das basische Spaltstück zu isolieren, führten bis jetzt zur Herausarbeitung einer optisch aktiven Base $C_{17}H_{35}NO_2$ vom Schmelzp. 83—84°, $[\alpha] = +48{,}6°$ (Chloroform). In ihr liegt vielleicht ein Methylierungsprodukt der um 1 Mol Wasser ärmeren Spaltbase vor.

Die Base $C_{17}H_{35}NO_2$ ist durch Analyse, durch Salze, durch Mono- und Diacetyl-, ferner durch Benzoyl-Derivate charakterisiert. Ob die oben geäußerte Auffassung einer methylierten Anhydrobase zutreffend ist, müssen erst noch weitere Versuche ergeben. Die präparative Bearbeitung dieser basischen Komponente stößt auf Schwierigkeiten, weil unter den Bedingungen der Spaltungen zweifellos ein Gemisch mehr oder weniger methylierter Basen entsteht, deren Trennung recht mühsam ist.

Die Formel $C_{17}H_{35}NO_2$ ist bis vor kurzem der aus den Cerebrosiden isolierten Base, dem *Sphingosin*, zugeschrieben worden. Sie ist neuerdings zu $C_{18}H_{37}NO_2$ [1]) berichtigt und ihre Konstitution ist im Sinne eines Aminoalkohols in folgender Formel festgelegt worden:

$$CH_3.(CH_2)_{12}.CH = CH.CHOH.CHOH.CH_2.NH_2.$$

Immerhin mußte das *Sphingosin* mit der aus *Pilzcerebrin* isolierten *Base* verglichen werden. Der Vergleich der Sulfate der beiden Basen ergab die Verschiedenheit; auch konnte aus der Pilzcerebrin-Spaltbase *nicht* das (scheinbar einzige) charakteristische Derivat: das Triacetyl-sphingosin [2]) vom Schmelzp. 102—104° erhalten werden. Die Acetylie-

[1]) H. 185, 169 (1929).

[2]) H. 77, 511 (1912); 185, 169 (1929).

Digitized by Google

rung führte zu zwei Acetylderivaten vom Schmelzp. 83—85° und 68—69°. Im übrigen sind die Angaben über das schwer zugängliche Sphingosin sehr dürftig und oft widersprechend. So konnte keine Literaturstelle über den Schmelzpunkt der freien Base und die optische Drehung gefunden werden, die für den Vergleich von besonderer Bedeutung wären.

Eine zweite Base vom Schmelzp. 106—108,5° und einem $[\alpha]_D + 15{,}5^0$ konnten wir als Produkt der Spaltung in größerer Menge isolieren. Eine einwandfreie formelmäßige Beziehung zur ersten Base konnte jedoch bis jetzt nicht aufgefunden werden.

Aus den Cerebrosiden des Gehirnes ist als drittes typisches Spaltprodukt die normale 1,5-oxydische *Galaktose* isoliert worden, die glucosidartig mit einer der beiden OH-Gruppen des Sphingosins verbunden ist. In Bestätigung früherer Angaben konnten auch in vorliegender Untersuchung keine Anhaltspunkte für die Abspaltung von Galaktose gewonnen werden. Immerhin dürften Versuche von Interesse sein, die Galaktose-Molekel in das Pilzcerebrin einzuführen, worüber demnächst Versuche angestellt werden sollen.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß in dem *Pilzcerebrin* im Prinzip eine *Verbindung vom Typus des Cerebronylsphingosin* (I), des Produktes der partiellen Hydrolyse des Cerebrons[1]) vorliegt, wenn auch saurer und basischer Bestandteil (vielleicht im Sinne von II) etwas anders geartet sind.

I. $C_{22}H_{45}.CHOH.CO.NH.CH_2.CHOH.CHOH.C_{15}H_{29}$,

II. $C_{24}H_{49}.CHOH.CO.NH.CH_2.CHOH.CHOH.CHOH.C_{12}H_{25}$.

Dem *Cerebronyl-sphingosin* (I), Schmelzp. 83–84° [2]), muß unter Berücksichtigung der neueren Arbeiten die Formel $C_{42}H_{83}NO_4$ zukommen; es muß also ein *Isomeres* des bei 119° schmelzenden *Anhydro-cerebrins* sein. Die weitere Arbeit wird

[1]) H. 153, 78 (1926). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

sich vor allem mit der völligen Aufklärung der basischen Komponente zu befassen haben. Es soll versucht werden, diesen Teil der Arbeit durch oxydativen Abbau zu klären.

Versuche.

Das Pilzcerebrin wird erhalten, wenn man die aus der Verseifung von Hefe oder Hefefett gewonnene ätherische Lösung des Ergosterins 1—2 Tage stehen läßt, wobei sich das in Äther schwer lösliche Pilzcerebrin als amorpher Bodensatz abscheidet. Cerebrinhaltiges Rohergosterin löst sich in organischen Lösungsmitteln (bes. Äther, Petroläther Chloroform) nicht klar auf.

Zur Gewinnung größerer Mengen wurde Rohcerebrin zunächst einen Tag mit Äther im Extraktionsapparat behandelt. Dieser erste Äther löst hauptsächlich Reste von Sterinen und leichter lösliche Verbindungen heraus, die noch nicht näher untersucht wurden. Die folgenden Tage wird der Äther alle 2 Tage gewechselt und das sich jeweils ausscheidende Pilzcerebrin abgesaugt. Mit zunehmender Dauer der Extraktion wird es reiner und schöner krystallisiert erhalten. In diesem Stadium kann zur Beschleunigung der Gewinnung auch Methylalkohol als Extraktionsmittel eingesetzt werden.

Reines Pilzcerebrin bildet farblose, haarfeine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, vom Schmelzp. 143—144°. In kleineren Mengen läßt es sich aus Methylalkohol umkrystallisieren.

$[\alpha]_D^{25} = +12{,}1°$ ($\alpha + 0{,}26°$, c = 2,1556, l = 1 dm Pyridin).

Der Körper erleidet beim Trocknen bei 150° im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

4,868, 4300 mg Subst.: 13,100, 11,605 mg CO_2, 5,47, 4,835 mg H_2O. — 0,5008 g Subst.: 9,9 ccm N_2 (17, 719 mm). — 9,108 mg Subst.: 0,180 ccm N_2 (19°, 732 mm). — 0,0856 g Subst.: 16,5 ccm Methan (22°, 707 mm).[1])

$C_{42}H_{85}NO_5$ (684).

Ber.	C 73,7	H 12,5	N 2,04	akt. H 0,732 (5 akt. H)
Gef.	„ 73,4, 73,6	„ 12,6, 12,6	„ 2,2, 2,2	„ 0,745.

[1]) Im analytischen Laboratorium der Firma E. Merck wurde gefunden: C 73,5 H 12,5 N 2,3.

Digitized by Google

Das Pilzcerebrin ist in Äther, Ligroin, Aceton auch in der Wärme sehr schwer löslich; kalt schwer, warm leichter löslich ist es in Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Benzol, Eisessig. Aus den meisten dieser Lösungsmittel scheidet es sich beim Abkühlen entweder in Form von rundlichen, fettsäureähnlichen Krystallen oder in Form steifer Gallerten (besonders aus Benzol) ab. Im Pyridin ist es auch in der Kälte ziemlich löslich (zu 3,3 Proc. in kaltem Pyridin); es bildet damit aber eine schön krystallisierte Molekülverbindung, die wahrscheinlich 1 Mol Krystallpyridin enthält und sich aus der Pyridinlösung beim längeren Stehen krystallisiert abscheidet.

Acetylverbindung. Dieselbe ist schon von Rosenthal[1]) und auch von Hartmann und Zellner[2]) durch Erhitzen des Pilzcerebrins mit Essigsäureanhydrid erhalten worden. Besser ist die folgende Acetylierungsmethode:

2 g Pilzcerebrin werden in 15 ccm absoluten Pyridin unter Erwärmen gelöst und mit 4 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 1 Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man unter Kühlung mit Wasser und krystallisiert das *Triacetylderivat* aus Methylalkohol um: Farblose Nadeln, Schmelzp. 68—69°; $[\alpha]_D = +19{,}6°$ (0,577 g in 10 ccm Chloroform $\alpha = +1{,}13°$, 1 dm).

Beim Trocknen kein Gewichtsverlust.

4,191 mg Subst.: 11,060 mg CO_2, 4,280 mg H_2O. — 14,926 mg Subst.: 0,2107 ccm N_2 (16°, 722 mm). — 21,251 mg Subst. brauchen 7,8 ccm $^n/_{100}$-Natronlauge.[3])

$C_{48}H_{91}NO_8$	Ber.	C 71,2	H 11,3	N 1,7	CH_3CO	15,9
	Gef.	„ 71,9	„ 11,4	„ 1,85	„	15,8.

Molekulargewicht: 5,46 mg Subst. in 54,785 mg Campher Depr. 5,0°. 0,122 g Subst. in 13,207 g Benzol erniedrigten den Schmelzpunkt um 0,058°.

Molekulargewicht: $C_{48}H_{91}NO_8$ Ber. 809,7 Gef. 797,3, 795.

Das Acetylderivat ist in Benzol, Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff auch kalt spielend löslich; ferner löst es sich in Äther, Aceton, Alkohol. Aus viel Methylalkohol kann es gut umkrystallisiert werden. Durch Verseifung mit methylalkoholischem Natrium in der Kälte wird das Ausgangscerebrin in allen seinen Eigenschaften zurückerhalten. Beim längeren Kochen tritt tiefergehende Umwandlung ein.

---

[1]) a. a. O. [2]) a. a. O.

[3]) Nach Kögl u. Postowsky, A. 440, 34 (1924).

Digitized by Google

Die Benzoylderivate, Paranitrobenzoyl-, p-Brombenzoylderivate krystallisieren schlecht.

Zur Spaltung des Pilzcerebrins wurden versucht: Methyl- und äthylalkoholische Schwefelsäure, methylalkoholische p-Toluolsulfonsäure, wäßrig-methylalkoholische Phosphorsäure, wäßrige Salzsäure, methylalkoholische Salzsäure. Von allen Methoden bewährte sich die letztere am besten.

5 g Pilzcerebrin werden in 450 ccm Methylalkohol, dem 50 ccm konz. Salzsäure zugesetzt sind, solange (6 bis 7 Stunden) am Rückflußkühler gekocht, bis, abgesehen von einigen rundlichen Klumpen, alles in Lösung gegangen ist. Man gießt noch heiß von diesen ab und läßt erkalten.

Was nicht in Lösung gegangen ist, kann bequem aus viel Äthylalkohol umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln des *Anhydrocerebrins*. Schmelzp. 118—119°.

$[\alpha]_D^{3^0} = +15{,}5^0$ ($\alpha = +0{,}14^0$; $c = 0{,}895$, $l = 1$ dm, abs. Pyridin 30°).

Die Substanz wurde zur Analyse bei 104° im Vakuum getrocknet.

3,812, 4,085 mg Subst.: 10,620, 11,395 mg CO_2, 4,405, 4,620 mg H_2O. — 3,285 mg Subst.: 0,068 ccm N_2 (20°, 723 mm).

$C_{42}H_{83}NO_4$	Ber.	C 75,5	H 12,6	N 2,1
	Gef.	„ 75,9, 76,0	„ 12,9, 12,6	„ 2,2.

Das Acetylderivat des Anhydrocerebrins krystallisiert schlecht.

Nach dem Abkühlen ist der ganze Kolben von feinen gebogenen Nadeln erfüllt, die abgesaugt und einige Male mit kalter methylalkoholischer Salzsäure nachgewaschen werden. Sie sind *stickstofffrei* und stellen die zum Teil veresterte *Oxysäure* dar. Von der Mutterlauge werden 220 ccm abdestilliert, der Rest erkalten lassen. Die sich ausscheidende Krystallisation ist das *Chlorhydrat eines Basengemisches*. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge kann noch eine Krystallisation erzielt werden, die jedoch für die Darstellung der Basen im allgemeinen nicht mehr brauchbar ist. Ausbeute: Aus 5 g Pilzcerebrin werden 2,8 g stickstofffreie Substanz und 1,9 g salzsaure Salze erhalten.

Digitized by Google

Die Oxysäure $C_{26}H_{52}O_3$.

Die oben erwähnten stickstofffreien Krystalle werden mit äthylalkoholischem Kali durch 1-stündiges Kochen am Rückflußkühler verseift. Das sich in schönen Blättchen ausscheidende Kaliumsalz wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Die dadurch erhaltene Rohsäure, Schmelzpunkt 97—104°, wird durch Extraktion mit absolutem Äther im Soxhletapparat rein erhalten. Schmelzp. 101 bis 103,5°.

Die Säure nimmt beim Trocknen bei 95° im Vakuum nicht ab. 4,700, 4,140 mg Subst.: 13,075, 11,485 mg CO_2, 5,55, 4,82 mg H_2O.

$C_{26}H_{52}O_3$	Ber.	C 75,6	H 12,7
	Gef.	„ 75,9, 75,7	„ 13,2, 13,0.

Die Säure ist schwer löslich in Äther, Petroläther und zwar in der Kälte und in der Wärme. Sie kann auch aus Eisessig umkrystallisiert werden. Kalium und Natriumsalz sind in Alkohol und Wasser schwer löslich. Säure- und Äthylester zeigten keine Drehung. Die *Titration* der Oxysäure mit $^n/_{10}$-Natronlauge ergab Werte, die mehr für $C_{27}H_{54}O_3$ sprechen: Ber. 426,5, gef. 428,5. Die analytischen Daten der folgenden Derivate sind aber mit der Formel $C_{26}H_{52}O_3$ in besserer Übereinstimmung.

Chloralid: 1 g Oxysäure wurde mit 1,5 g wasserfreiem Chloral in zugeschmolzenem Rohr 4 Stunden auf 130° erhitzt. Nach Öffnung des Rohres wird der Überschuß an Chloral mit Wasser entfernt; der Rückstand aus Aceton oder Eisessig umkrystallisiert: Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 67—68°.

5,550 mg Subst.: 12,665 mg CO_2, 4,685 mg H_2O, 7,217 mg Subst.: 5,62 mg AgCl.

$C_{28}H_{51}O_3Cl_3$	Ber.	C 62,0	H 9,4	Cl 19,7
	Gef.	„ 62,2	„ 9,4	„ 19,3.

Löslichkeit: Äther, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff kalt spielend; in Alkoholen kalt schwerer, warm leicht löslich. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird das Chloralid wieder gespalten.

Digitized by Google

Äthyl- und Methylester der Säure $C_{26}H_{52}O_3$ wurden in üblicher Weise durch Kochen in alkoholischer Salzsäure gewonnen.

Äthylester: Schmelzp. 73—74,5° aus Aceton.

4,401, 4,545 mg Subst.: 12,250, 12,710 mg CO_2, 5,11, 5,14 mg H_2O. — 0,1530 g Subst.: 9,2 ccm Methan (22°, 706 mm).

$C_{28}H_{56}O_3$	Ber. C 76,3	H 12,8	für 1 akt. H	0,228
	Gef. „ 75,8, 76,3	„ 12,9, 12,8	„	0,238.

Acetylderivat des Äthylesters durch Kochen mit Essigsäureanhydrid: aus Äther durch langsames Verdunsten Schmelzp. 53—55°.

Methylester Schmelzp. 70—72° aus Methylalkohol.

4,332 mg Subst. 12,055 mg CO_2, 4,885 mg H_2O.

$C_{27}H_{54}O_3$ Ber. C 76,0 H 12,8 Gef. C 75,9 H 12,6.

Vergleich der Säure $C_{26}H_{52}O_3$ *und ihrer Derivate mit Cerebronsäure aus Ochsenhirn* ($C_{25}H_{50}O_3$), *neuerdings* $C_{24}H_{48}O_3$, *und mit der synthetisch gewonnenen α-Oxy-n-pentacosansäure.*

Freie Säuren: [1])

$C_{26}H_{52}O_3$ Schmelzp. 102—104°, Mischung 96—98°, Cerebronsäure 98—100°.

$C_{26}H_{52}O_3$ Schmelzp. 102—104°, Mischung 97,5°, α-Oxy-n-(pentacosansäure 101—102°.

Äthylester:

$C_{28}H_{56}O_3$ Schmelzp. 73—74,5°, Mischung 65—71°, Cerebronsäureester 65,5—67,5°.

Reduktion der Oxysäure zu $C_{26}H_{52}O_2$.

2 g Oxysäure werden in 4 Portionen mit der 40fachen Menge Eisessig–HJ, dem je 0,1 g roter Phosphor zugesetzt wird, im Bombenrohr 2 Stunden auf 125—130° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wird mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene Fettsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu einem zusammenhängenden Kuchen zusammengeschmolzen, der sich nach dem Erkalten leicht abheben läßt. Die ätherische Lösung desselben wird zur Entfernung geringer Mengen Jods mit Wasser, dem einige Tropfen Bisulfit zugesetzt war, gewaschen. Zur Abtrennung der Säure von den in geringer Menge gebildeten

[1]) Die Vergleichspräparate waren von den Herren P. Brigl (Hohenheim) u. E. Klenk (Tübingen) zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Digitized by Google

neutralen Produkten werden dieselben durch Zugabe von 20 ccm $^n/_1$-methylalkoholischer Kalilauge als Kalisalze gefällt, während die Neutralkörper in der ätherisch-methylalkoholischen Mutterlauge verbleiben. Die ausgeschiedenen Kalisalze zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure unter Äther und gewinnt die Säuren durch Abdampfen des Äthers. Es liegt ein Gemisch von unveränderter Oxysäure und ihrem Reduktionsprodukt vor. Die Trennung gelingt durch fraktionierte Fällung als Lithiumsalz mit Lithiumacetat in methylalkoholischer Lösung. Bei Zugabe von $^1/_3$ der berechneten Menge Lithiumacetat zu dem in 50 ccm Methylalkohol gelösten Säuregemisch fällt ausschließlich das schwerer lösliche Lithiumsalz der Oxysäure $C_{26}H_{52}O_3$ (regenerierte Säure daraus Schmelzp. 103°) aus; nach Hinzufügen der letzten $^2/_3$ des Lithiumacetats wird aus dem Lithiumsalz die Säure $C_{26}H_{52}O_2$, Schmelzp. 85,5—86,5° (aus Aceton) erhalten.

Aus der oben erwähnten Neutralfraktion konnte noch eine Verbindung, Schmelzp. 57—58°, isoliert werden, die halogenhaltig ist und nicht näher untersucht wurde.

4,595, 4,583 mg Subst.: 13,190, 13,275 mg CO_2, 5,445, 5,84 mg H_2O.

$C_{26}H_{52}O_2$ (396,5)	Ber.	C 78,6	H 13,2
	Gef.	„ 78,3, 79,0	„ 13,3, 13,5.

Äthylester mit Äthylalkohol-Schwefelsäure dargestellt, Schmelzpunkt 60—61,5° aus Äthylalkohol.

4,610 mg Subst.: 13,310 mg CO_2, 5,455 mg H_2O.

$C_{28}H_{56}O_2$ (424,4) Ber. C 79,3 H 13,3 Gef. C 78,7 H 13,2.

Oxydation der Oxysäure mit Chromsäure.

1 g Oxysäure werden in 40 ccm Eisessig gelöst, 0,5 g Chromtrioxyd (= $2^1/_2$ O) zugefügt und 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Die sich beim Abkühlen in Blättchen ausscheidende Carbonsäure $C_{25}H_{50}O_2$ ist fast rein. Sie kann aus Aceton, Eisessig oder Ligroin umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 79—81°. Ausbeute über 90 Proc. der Theorie.

Dieselbe Säure erhält man durch Oxydation mit Per-

Digitized by Google

manganat in Aceton. Eine Fraktionierung über die Lithiumsalze ergab Präparate mit demselben Schmelzpunkt.

5,000, 4,892 mg Subst.: 14,330, 14,015 mg CO_2, 5,895, 5,84 mg H_2O.

$C_{25}H_{50}O_2$ (384,4) Ber. C 78,1 H 13,1
Gef. „ 78,2, 78,2 „ 13,3, 14,4.

Titration mit $^1/_{10}$ Kalilauge bei Ausschluß von CO_2. Indicator: Phenolphtalein.

0,1429, 0,1455, 0,1497, 0,1500 g Säure verbrauchten 3,77, 3,77. 3,85, 3,91 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge.

Mol.-Gew. Gef. 379, 386, 388, 384.
$C_{25}H_{50}O_2$ Ber. 384,4 Gef. 384 (Mittel)

(gleichzeitige Titration von Stearinsäure Mol.-Gew. ber. 284, gef. 286).

Äthylester: 2 g Säure, 10 ccm Äthylalkohol und 4 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Umkrystallisation aus Äthylalkohol; Schmelzp. 57,5—58°. Zur Charakterisierung wurde noch der p-Brom-phenacyl-ester der Säure[1]) dargestellt durch Umsetzung des festen Natriumsalzes mit p-Bromphenacylbromid, Schmelzp. 93 bis 95°.

Destillation der Oxysäure.

Die Oxysäure wurde in kleinen Mengen zu 0,1 g im Schwertkolben mehrmals destilliert. Bei 220° ist deutliche Wasserabspaltung sichtbar. Der Siedepunkt steigt allmählich bis 250° an.

Das in der Vorlage erstarrte Produkt stellt ein Gemisch dar. Es wird aus wenig Ligroin umkrystallisiert, wobei sich zuerst eine bei 75—80° schmelzende Verbindung (vielleicht Carbonsäure) abscheidet, die bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Aus den Ligroinmutterlaugen derselben erhält man durch Abkühlung Blättchen. Schmelzp. 50—54°, die aus Aceton umkrystallisiert bei 49—51° scharf schmelzen. Es liegt ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{52}$ vor.

4,100 mg Subst.: 12,855 mg CO_2, 5,365 mg H_2O.

$C_{25}H_{52}$ (352,5) Ber. C 85,3 H 14,8 Gef. C 85,5 H 14,6.

6,427 mg Subst. in 64,195 mg Campher Depr. = 11,29°.
Mol.-Gew. Ber. 352,5 Gef. 354.

Der Kohlenwasserstoff absorbiert im Tetrachlorkohlenstoff kein Brom.

Die Basen.

Wie vorher dargelegt, erhält man nach Abtrennung der Säure durch Einengen der methylalkoholisch-salzsauren

[1]) C. **1920**, III, 311.

Digitized by Google

Mutterlaugen die *basische Komponente* in Form des salzsauren Salzes. Zwecks Vorreinigung werden die Krystalle einer Extraktion mit Äther unterzogen.

Zur Gewinnung der freien Basen löst man 3 g des Hydrochlorids in 200 ccm Wasser bei 60° und gibt bei dieser Temperatur so lange Natriumbicarbonatlösung zu, bis alles zu einem Brei der sich sehr voluminös ausscheidenden Basen erstarrt ist. Die Ausscheidung wird alsbald abgesaugt, einige Male mit Wasser gewaschen, darauf 2 Tage in gutschließendem Vakuumexsiccator über $CaCl_2$—NaOH getrocknet. Das so erhaltene Rohbasengemisch, ein schwach graues, amorphes Pulver von sehr unscharfem Schmelzpunkt, wird mit absolutem Äther extrahiert.

Der erste Äther (100 ccm, 6 Stunden) scheidet beim langsamen Abkühlen, zuletzt mit Eis, eine schön krystallisierte Base ab, die nach eventueller nochmaliger Krystallisation aus Äther rein bei 83—84° schmilzt (*Base I*). Die Extraktion mit derselben Äthermenge wird nochmals wiederholt, wobei jedoch nur mehr Spuren der Base I herausgeholt werden, der Rest ist ätherunlöslich. In diesem Stadium extrahiert man mit Aceton, wobei bis auf geringe Mengen schmieriger Produkte alles in Lösung geht. Beim Erkalten hat sich neben geringen Mengen eines flockigen Körpers eine in farblosen Prismen krystallisierende Base abgeschieden, die roh von 100—106°, nach nochmaliger Krystallisation aus Aceton (eventuell unter Verwendung von Tierkohle) bei 106—108,5° schmilzt (*Base II*).

Base I: $[\alpha]_D^{35}$ + 48,6° (α = + 1,21°, c = 2,492, l = 1 dm; Chloroform).

Die Base wurde bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,249 mg Subst.: 11,195 mg CO_2, 4,635 mg H_2O. — 2,195 mg Subst.: 0,097 ccm N_2 (16°, 730 mm).

$C_{17}H_{35}NO_2$ (285,3)	Ber.	C 71,5	H 12,4	N 4,9
	Gef.	„ 71,8	„ 12,2	„ 5,0.

Die Base ist in Äther schwer löslich; in Chloroform bei schwachem Anwärmen leichter löslich. Chlorhydrat und Sulfat sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Digitized by Google

Sulfat: Mit 5-proc. alkoholischer Schwefelsäure dargestellt und aus alkoholischer Schwefelsäure umkrystallisiert. Schmelzpunkt wenig charakteristisch: ab 220° Braunfärbung, bei 283° Zersetzung.

5,280 mg Subst.: 12,095 mg CO_2, 5,130 mg H_2O. — 9,557 mg Subst.: 0,343 ccm N_2 (15°, 726).

$(C_{17}H_{35}NO_2)_2H_2SO_4$	Ber.	C 62,0	H 11,0	N 4,25
	Gef.	„ 62,5	„ 10,8	„ 4,1.

Das Sulfat ist schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Vergleich mit Sphingosinsulfat.

Eig. Sulfat: 200° Verfärbung; 283° Zersetzung; Sphingosinsulfat[1]) 135° Verfärbung; 230° Zersetzung.
Mischung: 230° Zersetzung.

Acetylderivate: Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin (0,2 g Base in 2 ccm absolutem Pyridin, 1 ccm Anhydrid, Wasserbad) entstehen zwei Acetylderivate.

Aus Aceton: I. Ausscheidung: Schmelzp. 65–75°.
II. „ aus den Mutterlaugen: Schmelzp. 50—64°.

I. Aus Äther einheitliche farblose Nadeln: Schmelzp. 83 bis 85°, verschieden von Ausgangsbase.

II. Aus Ligroin: Bei zweitägigem Stehen: zu Drusen vereinigte Nadeln, Schmelzp. 69—71°.

I. 3,802 mg Subst.: 9,740 mg CO_2, 3,520 mg H_2O. — 3,710 mg Subst.: 0,117 ccm N_2 (19°, 728 mm).

II. 4,874 mg Subst.: 12,340 mg CO_2, 4,655 mg H_2O. — 5,107 mg Subst.: 0,177 ccm N_2 (19°, 728 mm).

$C_{19}H_{37}NO_3$	Ber.	C 69,7	H 11,4	N 4,3
$C_{21}H_{39}NO_4$	„	„ 68,3	„ 10,6	„ 3,8
	Gef. I.	„ 69,87	„ 10,12	„ 3,53
	„ II.	„ 69,0	„ 10,7	„ 3,88.

Nach den Analysen liegt das Mono- (I) und Diacetyl-Derivat (II) der Base vor, wenn auch einzelne Analysenwerte etwas abweichen.

Benzoylderivate: 0,2 g Base, in 2 ccm absolutem Pyridin gelöst, mit 0,2 g Benzoylchlorid 45 Minuten am Wasserbad

[1]) Das Präparat hatte Herr Klenk (Tübingen) zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm bestens danke.

Digitized by Google

erwärmt. Nach dem Erkalten durch Zugabe von Wasser gefälltes, zum Teil krystallisiertes Benzoylderivat wird aus Methylalkohol in feinen Nadeln erhalten: Schmelzp. 114 bis 115°.

$[\alpha]_D = -57°$, $[\alpha]_{5463} = -66{,}8°$ ($\alpha_D = -0{,}76°$; $\alpha_{5463} = -0{,}89°$; c = 1,320; 1 dm Chloroform).

Der Analyse nach liegt das *Dibenzoylderivat* vor.

4,630 mg Subst.: 12,855 mg CO_2, 3,720 mg H_2O. — 3,715 mg Subst.: 0,090 ccm N_2 (17°, 728 mm).

$C_{31}H_{43}NO_4$ (501,3)	Ber.	C 75,5	H 8,8	N 2,8
	Gef.	„ 75,7	„ 8,98	„ 2,7.

Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen kann ein zweites Benzoylderivat vom Schmelzp. 91—93° isoliert werden.

Über hochpolymere Verbindungen.

38. Mitteilung.[1])

Über Poly-allylchlorid;

von *H. Staudinger* und *Th. Fleitmann.*

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Freiburg in Br.]

(Eingelaufen am 22. März 1930.)

Läßt man Allylchlorid monatelang stehen, so geht es in geringer Menge, zu etwa 1—2 Proc. in ein polymeres über, das durch Abdestillieren des Monomeren als honigähnlicher Sirup erhalten wird. In viel besserer Ausbeute (30—40 Proc.) erhält man das Produkt bei 3-monatlichem Stehenlassen am Sonnenlicht, oder noch rascher, in 1—2 Wochen, wenn man das Monomere der Einwirkung von ultraviolettem Licht

[1]) 36. Mitteilung B. **63**, 721 (1930); 37. Mitteilung erscheint im Aprilheft der Kolloidzeitschrift.

Digitized by Google

aussetzt. Allylbromid polymerisiert sich viel langsamer; sein Reaktionsprodukt ist ein dunkler, braunschwarzer Sirup und wurde bisher nicht näher untersucht. Allylalkohol, Allylacetat und Allylmethyläther polymerisieren sich unter den gleichen Bedingungen nicht. Auch durch längeres Erhitzen auf 100° konnten aus letzteren Produkten keine Polymeren erhalten werden. Die Allylderivate polymerisieren sich also im allgemeinen langsamer als die Vinylderivate, welche, wie z. B. Vinylchlorid beim Belichten[1]), Vinylacetat beim Belichten wie beim Erhitzen[2]), sehr schnell in hochpolymere Produkte übergehen.

Da Styrol durch Katalysatoren, wie Zinntetrachlorid oder Floridaerde, sehr leicht in ein hemikolloides Polystyrol übergeführt werden kann, brachten wir diese Katalysatoren ebenfalls auf die genannten Allylderivate zur Einwirkung, ohne aber eine Polymerisation zu erreichen. Nur bei dem Allylester der Benzolsulfosäure und der p-Toluolsulfosäure bewirkt Zinntetrachlorid eine heftige Reaktion unter Bildung dunkler, schmieriger Massen, wie sie ähnlich auch bei der explosionsartig verlaufenden thermischen Zersetzung der genannten Ester beobachtet werden. Aber hier ist es auf Grund der Untersuchungen von Z. Földi[3]), der die letztgenannte Reaktion studiert hat, nicht sicher, ob ein einfacher Polymerisationsvorgang vorliegt.

Reaktionsprodukte, die das Aussehen von hochpolymeren Verbindungen haben, erhielten wir bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Phenylallyläther. Aber dieses Produkt muß noch weiter studiert werden. Vorläufig haben wir nur das Polyallylchlorid untersucht.

Konstitution des Poly-allylchlorids.

Das Polyallylchlorid stellt, wenn es unter Luftabschluß gewonnen wird, einen gelblichen, sehr zähen, honigähnlichen Sirup dar. Er unterscheidet sich in seinem Aussehen sehr stark von den hemikolloiden Kohlenwasserstoffen, wie dem

---

[1]) Vgl. Baumann, A. **163**, 317 (1872); ferner H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, B. **60**, 1782 (1927).

[2]) Vgl. Willy, O. Herrmann u. W. Haehnel, B. **60**, 1658 (1927).

[3]) Über die thermische Zersetzung der Sulfosäure-Ester, B. **60**, 656 (1927). Die Annahme Földis, daß hierbei primär die aromatische Sulfosäure abgespalten wird, ist sehr wahrscheinlich, denn beim langen Stehen von Benzolsulfosäureallylester beobachteten wir die Ausscheidung von Benzolsulfosäure.

Digitized by Google

Polystyrol[1]), Polymethylstyrol[2]), Polyinden[3]) und Polyanethol[4]) welche lösliche Pulver darstellen, ebenso aber auch von dem Polyvinylchlorid und Polyvinylbromid, die fast unlösliche weiße, harte Massen oder Pulver sind.

Es sollte möglich sein, auf Grund weiterer Beobachtungen an hochpolymeren Stoffen Zusammenhänge zwischen ihrer Klebkraft und Konstitution aufzufinden. Aus den Untersuchungen über das Polyallylchlorid geht auf alle Fälle hervor, daß die höhermolekularen Anteile eine viel größere Klebkraft haben, als die niedermolekularen. Die höhermolekularen Fraktionen mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad 10—25 sind sehr zäh und stark klebrig, während das niederstmolekulare Produkt mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad 5 dünnflüssig ist und wenig klebt.

Eine der wichtigsten Fragen, die bei diesen wie bei allen Polymeren erledigt werden muß, ist die, ob die Einzelmoleküle durch normale Valenzen zu größeren Molekülen[5]) gebunden sind, oder ob entsprechend früher häufig geäußerten Auffassungen[6]) Molekülaggregate vorliegen. Daß die Gesamtmoleküle durch normale Valenzen gebunden sind, ergibt sich aus folgendem: Das polymere Produkt hat eine höhere Dichte, als das monomere[7]). Die *Molekularrefraktion* des Monomeren stimmt mit der errechneten überein.[8]) Berechnet man die Molekularrefraktion des Polymeren, und zwar wieder wie in früheren Fällen für das Grundmolekül,

---

[1]) Vgl. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, B. 62, 241 (1929).

[2]) H. Staudinger u. F. Breusch, B. 62, 442 (1929).

[3]) H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. Bruson, S. Wehrli, Helv. chim. acta XII, 934 (1929).

[4]) H. Staudinger, M. Brunner, Helv. chim. acta XII, 972 (1929).

[5]) Vgl. H. Staudinger, B. 59, 3019 (1926).

[6]) Vgl. die Anschauungen von M. Bergmann; ferner die von Meerwein in Houben-Weyls Arbeitsmethoden der organischen Chemie; Bd. 3, S. 1015 im Kapitel Polymerisation und Entpolymerisation.

[7]) Hier wie in anderen Fällen sollen noch die Verbrennungswärmen des monomeren und polymeren Produktes bestimmt werden, um die Polymerisationswärme so zu errechnen. Dieselbe sollte infolge des erheblichen Unterschieds im spezifischen Gewicht ziemlich beträchtlich sein trotz des langsamen Polymerisationsverlaufs.

[8]) Vgl. Brühl, A. 200, 179 (1880).

Digitized by Google

so erhält man völlige Übereinstimmung für das gesättigte Produkt, also ein Zeichen, daß die Doppelbindung verschwunden ist.[1])

Molekularrefraktionen.

Allylchlorid	*Polyallylchlorid*
$D^{t}_{20} = 0{,}938$	$D^{t}_{20} = 1{,}258$
$n_D^{20} = 1{,}41537$	$n_D^{20} = 1{,}5292$
M_D gef. 20,55	M_D gef. 18,75
M_D ber. 20,454	M_D ber. 18,721.

Das Polyallylchlorid ist danach wie andere polymere Produkte wie folgt zu formulieren:

$$\ldots CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}})_n{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}\ldots$$

Damit stimmt das chemische Verhalten des Polyallylchlorids völlig überein. Das Produkt ist gegen Bromlösung völlig gesättigt.

Der Durchschnittspolymerisationsgrad des Polyallylchlorids ist gering: er beträgt nur etwa 10. Das Produkt hat also hemikolloiden Charakter, ist aber niedererpolymer als die hemikolloiden Polystyrole, Polyindene, die einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 20—100 haben. Es läßt sich heute noch nicht entscheiden, warum im einen Fall hochmolekulare Produkte entstehen, im andern Fall relativ niedermolekulare und wie weit hier die Reaktionsenergie und die sterischen Verhältnisse eine Rolle spielen.[2])

Auch über den endgültigen Bau des Polyallylchlorids läßt sich auf Grund der bisherigen Versuche nichts Be-

---

[1]) Vgl. die analogen Bestimmungen beim Kautschuk; Kautschukzeitschrift 1925 August- und Septemberheft. Ferner bei den Polyoxymethylenen: H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis u. O. Schweitzer, A. 474, 155 (1929). Endlich bei dem Polyakrylester: H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. acta 12, 1118 (1929).

[2]) Relativ niedermolekulare Produkte entstehen bei der Polymerisation des α-Methylstyrols, vgl. H. Staudinger u. F. Breusch, B. 62, 442 (1929).

Digitized by Google

stimmtes sagen. Wahrscheinlich liegen auch hier höhermolekulare Ringe vor, ähnlich wie bei den Polystyrolen und Polyindenen.[1])

Fraktionierung des Poly-allylchlorids.

Wie die anderen synthetischen hochpolymeren Stoffe, so ist auch das Polyallylchlorid nicht ein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemisch polymereinheitlicher Verbindungen, die sich durch den Polymerisationsgrad unterscheiden.[2])

Wie z. B. das Polyvinylacetat[3]) und die Polystyrole, wurde das Gemisch einmal durch Umfällen in einen leichter und schwerer löslichen Teil getrennt; weiter wurde es durch fraktionierte Extraktion mit Methylalkohol und Äther zerlegt, in beiden Fällen mit dem Resultat, daß die schwerer löslichen Anteile ein höheres Molekulargewicht besitzen, als die leichter löslichen. Es konnte auch hier gezeigt werden, daß die höhermolekularen Anteile viskosere Lösungen geben als die niedermolekularen Anteile und die früheren Erfahrungen auf dem Gebiet der Hochpolymeren[2]) konnten auch hier erneut bestätigt werden, wie folgende Tabelle (S. 97) zeigt.

Das Polyallylchlorid-Gemisch ist als halogenhaltiger Körper leicht löslich in halogenhaltigen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, weiter löst es sich auch in Kohlenwasserstoffen wie Benzol; etwas schwieriger ist es löslich in Äther und Essigester, wenig löslich in Alkoholen und zwar nimmt die Löslichkeit vom Amylalkohol zum Methylalkohol hin ab. Extrahiert man das Polyallylchlorid durch Auskochen mit Methylalkohol, so lassen sich die leicht löslichen Anteile mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad

---

[1]) Vgl. z. B. die Ausführungen von H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson u. S. Wehrli, Helv. chim. acta. **12**, 934 (1929).

[2]) Vgl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 (1926). Ferner Z. Ang. **42**, 69 (1929).

[3]) H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, B. **60**, 1782 (1927).

Digitized by Google

Übersicht über Molekulargewicht und Viskosität verschiedener Allylchlorid-Fraktionen.[1])

		Polym.-Grad etwa	Molek. Gewicht gef.	Viskosität, Druck × Ausflußzeit (C_6H_6) = 102,5 $K = p \cdot t$	Relative Viskosität $y = \frac{K_1}{K_2}$	Spez. Viskosität $y_{sp} = y_r - 1$	$K = \frac{y_{sp}}{c \cdot M}$
1. Fraktionierung	unfraktioniertes Gemisch	9	698	136,0	1,326	0,326	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
	5 mal umgefällt. Produkt in Methanol unlöslich	12	920	138,5	1,351	0,351	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
	Mutterlaugenprodukt in Methanol schwer löslich	5	429	123,8	1,208	0,208	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$
2. Fraktionierung	Extraktionsrückstand, Äther unlöslicher Teil	25	1886	148,5	1,449	0,449	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
	Extraktionsrückstand, Äther löslicher Teil	11	860	140,3	1,369	0,369	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$
	Methanol löslicher Teil (Extrakt)	7	545	122,0	1,180	0,180	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$

bis etwa 7 entfernen und zwar sind dieselben in einer Menge von etwa 40—50 Proc. im Gemisch enthalten. Die in Methylalkohol unlöslichen höhermolekularen Anteile lösen sich *nach* Entfernen der leicht löslichen Teile nicht mehr vollständig in Äther, sondern etwa die Hälfte bleibt ungelöst zurück, also das Gesamtgemisch ist in Äther leichter löslich, als die schwerer lösliche Fraktion allein. Danach begünstigt die Beimischung von niedermolekularen Produkten die Löslichkeit und dies ist verständlich, denn ein Lösungsmittel hat viel leichter die Möglichkeit, in die Zwischenräume der festen amorphen Substanz einzudringen, wenn ein Gemisch von langen und kurzen Molekülen vorhanden ist, als wenn nur größere Moleküle vorliegen. Diese sind, wie früher

[1]) Die Viskositätsbestimmungen wurden in grundmolarer Benzollösung im Ubbelohdeschen Viskosimeter vorgenommen.

Digitized by Google

ausgeführt wurde[1]), auch im amorphen Zustand als parallel gelagert anzunehmen; die starken zwischenmolekularen Kräfte zwischen langen Molekülen können durch die Solvatationsenergie eines Lösungsmittels, das nur schwach solvatisiert, nicht völlig überwunden werden. Dagegen sind im Gemisch der großen und kleinen Moleküle die zwischenmolekularen Kräfte nicht so stark, so daß dasselbe Lösungsmittel, das die höhermolekulare Substanz nicht löst, das Gemisch noch lösen kann. Derartige Beobachtungen machten wir allgemein bei der Trennung von polymerhomologen Gemischen in höher- und niedermolekulare Fraktionen, z. B. bei Kautschuk und Cellulosederivaten. Es ist ja auch eine allgemeine Erfahrung der organischen Chemie, daß unreine Substanzen viel leichter in Lösung gehen, als völlig reine Produkte, und dies beruht auf ganz ähnlichen Erscheinungen.

Viskosität und Durchschnittsmolekulargewicht.

Bei den Polystyrolen wurde gezeigt,[2]) daß die spezifische Viscosität verschiedener Polystyrolfraktionen in einem sehr einfachen Zusammenhang mit dem Molekulargewicht steht, und zwar wächst dieselbe proportional der Molekülänge in gleichkonzentrierter Lösung. Es gilt also der Ausdruck: $\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot M$[2]), wobei η_{sp} die spezifische Viscosität (η_{r-1}) darstellt und c die molekulare Konzentration bedeutet. Berechnet man, wie es in obiger Tabelle geschieht, aus den gefundenen Molekulargewichten und spezifischen Vicositäten eine Konstante, so schwankt dieselbe und diese Versuche können nicht als Stütze für die Gültigkeit obiger Beziehung gelten.[3]) Dabei ist aber zu bemerken, daß diese Polyallyl-Derivate, da sie zähe Sirupe darstellen, viel schwerer von anhaftenden flüchtigen Verunreinigungen zu befreien sind,

---

[1]) Vgl. H. Staudinger B. 62, 2893, und H. Staudinger u. H. Machemer B. 62, 2921 (1929).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer B. 63, 222 (1930).

[3]) Dieses Gesetz gilt nur für Fadenmoleküle; bei den relativ niedermolekularen Polyallylprodukten haben die Moleküle nicht diese Gestalt.

Digitized by Google

als die Polystyrolderivate mit ihrer pulverigen Beschaffenheit[1]). Deshalb sind hier die Fehler — hauptsächlich bei den Molekulargewichtsbestimmungen — viel größer als bei anderen Hemikolloiden.

Umsetzungen des Poly-allylchlorids.

Um die Ansicht, daß in den Hochpolymeren zahlreiche Einzelmoleküle durch normale Covalenzen gebunden sind, zu beweisen, wurden Umsetzungen an denselben vorgenommen, derart, daß sich das Durchschnittsmolekulargewicht nicht änderte. So kann gezeigt werden, daß die Hochpolymeren kein besonderes Bauprinzip haben, sondern aus Molekülen ebenso wie die Niedermolekularen aufgebaut sind. Solche Umsetzungen konnten allerdings nur in wenigen Fällen bisher realisiert werden[2]). Das Polyallylchlorid schien zu derartigen Umsetzungen ein geeignetes Material abzugeben, und dies war ein wesentlicher Grund für seine Bearbeitung. Aber auch hier machten wir wie in zahlreichen andern Fällen die Erfahrung, daß bei Hochpolymeren Reaktionen nur schwer vor sich gehen oder ganz ausbleiben, die bei den niedermolekularen Stoffen sehr leicht erfolgen. Diese großen Moleküle zeichnen sich in der Regel durch große Reaktionsträgheit aus.[3])

Wir versuchten so die Reduktion des Polyallylchlorids zu einem Kohlenwasserstoff in der Hoffnung, die verschiedenen Polyallylchlorid-Fraktionen in Kohlenwasserstoffe von höherem und geringerem Durchschnittsmolekulargewicht überführen zu können. Diese Reduktion läßt sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 150 bis 160° durchführen. Das entstandene Reaktionsprodukt

---

[1]) Die Produkte werden auch bei mehrwöchentlichem Stehen im Hochvakuum nicht gewichtskonstant, im Gegensatz zu den Polystyrolen.

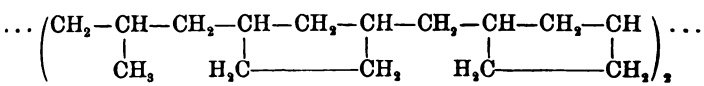
[2]) Z. B. vgl. die Reduktion des Polystyrols zu Hexahydropolystyrol, Staudinger u. V. Wiedersheim B. 62, 2406 (1929), ferner H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, Untersuchungen an den Polyvinylacetaten B. 60, 1782 (1927).

[3]) H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. acta 12, 1109 (1929).

Digitized by Google

muß weiter durch Destillation mit Natronkalk von phosphorhaltigen Verunreinigungen befreit werden.[1]) Der aus dem Polyallylchlorid-Gemisch so erhaltene Kohlenwasserstoff hatte ein Molekulargewicht von 400. Dies ist ein neuer Beweis, daß hier zahlreiche Grundmoleküle und zwar mindestens 10 durch normale Valenzen zu einem großen Molekül vereinigt sind. Bei dieser Reduktion hat sich der Durchschnittspolymerisationsgrad des Polyallylchlorids nicht wesentlich geändert.

Als Reduktionsprodukt erwarteten wir einen Kohlenwasserstoff, der ähnlich dem Hydrokautschuk gebaut ist. Da der Hydrokautschuk eine methylsubstituierte Paraffinkette enthält und zum Unterschied von den hochmolekularen Paraffinen mit gerader Kette[2]) nicht krystallisiert, so war die Synthese eines höhermolekularen Paraffins mit Seitenketten von Interesse. Bei der Reduktion des Polyallylchlorids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht aber nicht der gesuchte Kohlenwasserstoff, sondern ein wasserstoffärmeres Produkt; ein solches kann sich durch Cyclisierung nach folgender Formel bilden[3]):



Von Interesse wäre es weiter gewesen, das Polyallylchlorid entweder direkt durch Behandeln mit Oxydationsmitteln oder auf dem Umweg mit dem Polyallylalkohol in Polyacrylsäure überzuführen, denn die Molekülgröße der Polyacrylsäure ließ sich bisher nicht bestimmen und man hätte aus den verschiedenen Polyallylchloriden Polyacryl-

---

[1]) Vgl. die demnächst erscheinende Dissertation W. Feißt, Freiburg 1930, Über die Reduktion von Polyvinylbromid mit Jodwasserstoff zu einem hochmolekularen Paraffin.

[2]) Vgl. J. Hengstenberg, Z. Kr. 67, 583 (1928); H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kr. 70, 193 (1929).

[3]) Vgl. die Bildung von Cyclokautschuk H. Staudinger, H. Widmer, Helv. chim. acta 9, 529 (1926). Weiter die Bildung eines cyclisierten Kohlenwasserstoffs aus Polyacrylsäureester H. Staudinger u. E. Urech, Helv. 12, 1121 (1929).

Digitized by Google

säuren von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht erhalten können und so event. Einblick in die Konstitution der Säuren gewonnen.[1]) Aber leider gelang es weder das Polyallylchlorid durch direkte Oxydation in die Polyacrylsäure zu verwandeln, — beim Oxydieren mit konzentrierter Salpetersäure tritt weitgehender Abbau ein, — noch konnte aus dem Polyallylchlorid Polyallylalkohol hergestellt werden. Auch nach 14tägigem Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge ist das Produkt noch stark chloridhaltig, ein erneutes Beispiel dafür, daß bei hochmolekularen Substanzen Umsetzungen, die bei niedermolekularen glatt vor sich gehen, versagen.

Endlich studierten wir die Umsetzungen von Polyallylchlorid mit *Basen*, in der Hoffnung, auf diesem Wege hochmolekulare Amine zu erhalten; solche Produkte hätten event. als hochmolekulare Arzneimittel Interesse verdient. Auch hier verlaufen die Umsetzungen sehr schlecht. Beim Behandeln mit Trimethylamin tritt starke Halogenwasserstoffabspaltung ein, wohl wieder unter Cyclisierung, und nur ein Teil der Chloratome tritt mit dem Amin unter Bildung eines quaternären Ammoniumsalzes in Reaktion. Das Reaktionsprodukt ist trotzdem wasserlöslich und läßt sich durch Dialyse von niedermolekularen Anteilen befreien. Etwas günstiger verläuft die Umsetzung mit Triäthylphosphin unter Bildung von höhermolekularen, quartären Phosphoniumsalzen, denn das Phosphin hat keine Tendenz Halogenwasserstoff abzuspalten. Nach mehrwöchentlichem Erhitzen auf 60° ist die Hälfte des Chlors in Reaktion getreten. Das quartäre Phosphoniumsalz ist ebenfalls wasserlöslich.

Es ist interessant, daß die Salze trotz des relativ geringen Durchschnittsmolekulargewichts nur sehr langsam dialysieren, so daß auch nach etwa 7tägiger Dialyse die höchstmolekularen Teile im Dialysator zurückbleiben. Bei dieser Dialyse werden nicht etwa die beweglichen Chloratome abgetrennt, sondern das gesamte Salz dialysiert nicht, sowohl die großen hochmolekularen Kationen, als auch die

[1]) H. Staudinger, E. Urech, Helv. chim. acta 12, 1107 (1929).

Digitized by Google

Chlorionen. Auffallend ist weiter, daß beim Zusatz von Silbernitrat zu der wäßrigen Lösung dieser höhermolekularen Salze sich kein Chlorsilber ausscheidet, sondern daß dieses kolloid gelöst bleibt. Ähnliche Erfahrungen wurden auch mit den Kautschukphosphoniumsalzen [1]) gemacht.

Versuchsteil.

Polymerisation von Allylchlorid.

a) *Im ultravioletten Licht.* Frisch destilliertes Allylchlorid wurde in einem 150 ccm fassenden Quarzglaskolben 3—4 Wochen mit einer Heraeus-Quarzlampe belichtet, und zwar unter Durchleiten von Stickstoff, da bei Gegenwart von Luft dunkelgefärbte Produkte erhalten werden. Danach wurde aus der viscosen Flüssigkeit das monomere Allylchlorid abdestilliert, die letzten Reste wurden im Vakuum bei 80° entfernt. Das zurückbleibende Polyallylchlorid ist ein schwachgelblicher, durchsichtiger, honigartiger, sehr klebriger hochviscoser Sirup. Ausbeute je nach der Belichtungsdauer 20—30 Proc. Durch Erwärmen auf 100° bei dem Belichten konnten die Ausbeuten nicht wesentlich gesteigert werden. Dagegen erhält man das Polyallylchlorid viel rascher, wenn man eine Einsteckquarzlampe verwendet, da hier die belichtete Flüssigkeit die Lampe von allen Seiten umgibt.[2]) Nach 8 Tagen wurden 30 Proc. Polymerisationsprodukt erhalten; ein längeres Belichten ist wertlos, da sich die innere Wand des Belichtungsgefäßes mit einer gelbbraunen Haut eines in allen Lösungsmitteln unlöslichen Reaktionsproduktes umgeben hatte.[3])

[1]) Vgl. Dissertationen E. Geiger u. E. W. Reuss, Zürich (1926).

[2]) Eine besonders konstruierte Lampe konnten wir dank dem Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie Höchst bei Heraeus in Hanau beschaffen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen wollen.

[3]) Die Analyse letzteren Produktes, dessen besonderes geringes spez. Gewicht auffällt, zeigte, daß seine Zusammensetzung eine ganz andere ist als die des normalen Polymeren.

I. 2,080, 1,683 mg Subst.: 5,16, 4,16 mg CO_2, 1,13, 0,93 mg H_2O. — II. 2,102 mg Subst.: 1,08 mg AgCl.

$(C_3H_5Cl)_n$	Ber.	C 47,06	H 6,59	Cl 46,35
	Gef.	„ 67,66, 67,57	„ 6,08, 6,18	„ 12,71

Digitized by Google

b) *Darstellung im Sonnenlicht.* 500 g reines Allylchlorid wurden in zugeschmolzenen Glasröhren 4 Monate lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Abdestillieren des monomeren Allylchlorids wurde auch hier etwa 30 Proc. polymeres Produkt erhalten, das mit dem in der Quarzlampe gewonnenen Produkt identisch war.

Analyse. Zur Halogenbestimmung des Polyallylchlorids muß man in rauchender Salpetersäure etwa 36 Stunden lang auf 300—320° erhitzen, also bei höherer Temperatur und länger die Salpetersäure einwirken lassen, als bei gewöhnlichen niedermolekularen Substanzen, sonst ist der Aufschluß nicht vollständig.

0,2944 g Subst.: 0,5500 g AgCl. — 4,113 mg Subst.: 7,080 mg CO_2, 2,400 mg H_2O.

Für $(C_3H_5Cl)_n$	Ber.	C 47,06	H 6,59	Cl 46,35
	Gef.	„ 46,94	„ 6,53	„ 46,22.

Zur *Molekulargewichtsbestimmung* nach der kryoskopischen Methode wurde ein im Hochvakuum bei 60° 3 Monate getrocknetes Polyallylchlorid verwendet (I). Dieses Produkt war nicht konstant geworden und wurde noch weitere 2 Monate bei 60° im Hochvakuum getrocknet (II). Auch danach war das Produkt noch nicht gewichtskonstant.

I. 0,1132, 0,1566 g Subst. in 17,60 g Benzol: Δ 0,05°, 0,065°. — II. 0,1318 g Subst. in 21,975 g Benzol: Δ 0,049°.

Für $(C_3H_5Cl)_9$	Ber.	M 688	Gef. M 631, 698 (I).
Für $(C_3H_5Cl)_8$	„	„ 612	„ „ 624 (II).

Fraktionierung des Poly-allylchlorids.

a) *Durch Umfällen.* Um die leicht löslichen Teile abzutrennen, wurde Polyallylchlorid in Äther gelöst und die ätherische Lösung in Methylalkohol eingetropft. Dabei fiel ein großer Teil des Produktes als ölige, hochviscose Flüssigkeit aus. Diese Operation wurde viermal wiederholt. Das schwer lösliche Produkt (I) und das in den Mutterlaugen verbleibende, leicht lösliche Produkt (II), das durch Eindampfen gewonnen wurde, wurden im Hochvakuum getrocknet. Das schwer lösliche Produkt ist ein sehr zäher, honigähnlicher Sirup; das aus den Mutterlaugen gewonnene leichter lösliche Produkt hat etwa die Konsistenz von Gly-

Digitized by Google

cerin. Nach der Analyse sind die beiden Produkte polymerhomolog, also die Unterschiede in der Löslichkeit beruhen nicht auf Unterschieden in der Zusammensetzung.

I. 3,728, 3,821 mg Subst.: 6,430, 6,630 mg CO_2, 2,220, 2,230 mg H_2O. — II. 3,836 mg Subst.: 6,610 mg CO_2, 2,300 mg H_2O.

Für $(C_3H_3Cl)_n$.		
Ber.	C 47,06	H 6,59
Gef.	„ 47,03, 47,32, 46,99	„ 6,66, 6,53, 6,71.

I. 0,1814: 0,2949 g in 17,63 g Benzol Δ 0,057°, 0,093°. — II. 0,1084, 0,2110 g in 17,63 g Benzol: Δ 0,073° 0,140°.

Für $(C_3H_5Cl)_{12}$	Ber.	M 918	Gef. M 920, 917 (I)
„ $(C_3H_5Cl)_5$	„	„ 382	
„ $(C_3H_5Cl)_6$	„	„ 459	Gef. „ 429, 446,1 (II).

b) *Durch Extraktion.* 10 g Polyallylchlorid wurden mit je 50 ccm frischem Methylalkohol so oft ausgekocht, als noch etwas davon in Lösung ging, und so die leicht löslichen Anteile extrahiert. Aus dieser heißen Methylalkohollösung scheiden sich beim Abkühlen die leicht löslichen Anteile als Öltropfen aus (I). Der im Kolben verbleibende Rückstand, etwa 50 Proc. der angewandten Menge, wurde mit kaltem Äther behandelt; dabei geht nur etwa die Hälfte in Lösung, während das unfraktionierte Ausgangsmaterial sich in Äther vollständig löst. Der in Äther lösliche Teil (II), wie der in Äther unlösliche Teil (III) wurde ebenso wie der durch heißen Methylalkohol extrahierte Teil (I) im Hochvakuum getrocknet.

I. 3,644 mg Subst.: 6,300 mg CO_2, 2,180 mg H_2O. — II. 3,890 mg Subst.: 6,760 mg CO_2, 2,300 mg H_2O. — III. 4,233 mg Subst.: 7,350 mg CO_2, 2,470 mg H_2O.

Für $(C_3H_5Cl)_n$	Ber.	C 47,06	H 6,59
	Gef.	„ 46,89, 47,39, 47,35	„ 6,66, 6,61, 6,54.

I. 0,0586, 0,1176 g Subst. in 21,975 g Δ Benzol: Δ 0,024, 0,050°. — II. 0,1780, 0,2314 g Subst. in 21,975 g Benzol: Δ 0,048°, 0,062°. — III. 0,1380, 0,1948 g Subst. in 21,975 g Benzol: Δ 0,017°, 0,024°.

Für $(C_3H_5Cl)_7$	Ber.	M 535	Gef. M 549, 545 (I)
„ $(C_3H_5Cl)_{11}$	„	„ 841	„ „ 860, 868 (II)
„ $(C_3H_5Cl)_{35}$	„	„ 1912	„ „ 1886, 1886 (III).

Digitized by Google

Reduktion des Poly-allylchlorids.

1,5 g Polyallylchlorid wurden mit 8 g 70-proc. Jodwasserstoffsäure und 0,5 g rotem Phosphor 36 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der Inhalt mehrerer Röhren wurde vereinigt, das ausgeschiedene Jod mit verdünnter schwefliger Säure entfernt und das Reduktionsprodukt in Benzol aufgenommen. Aus der Benzollösung wurde durch Ausfällen mit Methylalkohol ein schwach gelbgefärbtes Öl erhalten, das nach der Analyse nicht einen reinen Kohlenwasserstoff darstellte, sondern stark phosphorhaltig war.[1])

Um den Kohlenwasserstoff zu reinigen, wurde derselbe mit Natronkalk im Hochvakuum destilliert; dabei ging das Produkt als hellgelbes Öl bei 220—240° und 0,05 mm Hg über; der Kohlenwasserstoff ist gegen Brom gesättigt.

3,338, 3,840 mg Subst.: 10,685, 12,260 mg CO_2, 3,800, 4,470 mg H_2O.

Für $(C_3H_6)_n$	Ber.	C 85,72	H 14,28
„ $(C_3H_5)_n$	„	„ 87,80	„ 12,20
	Gef.	„ 87,27, 87,17	„ 12,74, 13,02.

0,0394, 0,0642 g Subst. in 21,975 g Benzol: Δ 0,022°, 0,037°.

Für $(C_3H_5)_{10}$	Ber.	M 410	
„ $(C_3H_6)_{10}$	„	„ 420	Gef. M 415, 402.

Verseifung des Poly-allylchlorids.

50 g Polyallylchlorid wurden mit 200 ccm konz. alkoholischem Kali 14 Tage lang im Kupferkolben auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wurde vom Ungelösten abgegossen. Der unlösliche Teil löst sich in Benzol, ist noch stark chlorhaltig und besteht aus Polyallylchlorid, das nur teilweise verändert ist. Aus der alkoholischen Lösung fällt bei Zusatz von Wasser eine schmierige Masse aus, die ebenfalls noch chlorhaltig ist.

---

[1]) Phosphorhaltige Kohlenwasserstoffe wurden gleicherweise bei der Reduktion von Polyvinylbromid und Polyvinylacetat unter den gleichen Bedingungen erhalten. Vgl. Dissertation Feißt sowie Schwalbach, Freiburg 1930.

Digitized by Google

Nach der Analyse ist das Produkt kohlenstoffreicher als Polyallylalkohol und Polyallylchlorid, ein Zeichen, daß Cyclisierung eingetreten ist.

3,5390, 3,698 mg Subst.: 8,480, 8,895 mg CO_2, 3,100, 3,290 mg H_2O. — 8,557 mg Subst.: 1,84 mg AgCl.

Für $(C_3H_5OH)_n$	Ber.	C 62,1		H 10,33		Cl —
	Gef.	„ 65,35, 65,60		„ 9,81, 9,96		„ 5,32.

Poly-allylchlorid und Triäthylamin.

2 g Polyallylchlorid und 3 g Triäthylamin wurden nach Zusatz von 10 ccm Benzol im Bombenrohr 3 Wochen auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich die vor der Reaktion homogene Lösung in zwei Schichten getrennt; die benzolische Schicht enthielt außer Triäthylamin noch unverändertes Polyallylchlorid. Die untere Schicht, eine zähflüssige mit Krystallen durchsetzte dunkelbraune Masse, ist in Wasser löslich; unlöslich dagegen in Äther und Benzol. Die wäßrige Lösung wurde dialysiert und dabei wurde die Außenflüssigkeit häufig erneuert. Aus dem Dialysat krystallisierte nach dem Eindampfen Triäthylaminchlorhydrat, Schmelzp. 253—254° aus. Die während 14 Tagen dialysierte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingeengt und schließlich im Hochvakuum getrocknet; dabei blieb eine braune, spröde, durchsichtige, harzartige Masse zurück. Das Salz ist hygroskopisch und es ist merkwürdig, daß trotz des geringen Stickstoffgehalts, also trotz der geringen Zahl der umgesetzten Gruppen dieses Produkt völlig den Charakter eines Salzes hat. Weiter ist auffallend, daß das Salz trotz seines relativ geringen Durchschnittsmolekulargewichts sehr langsam dialysiert, so daß niedermolekulare Anteile durch Dialyse abgetrennt werden können.

4,110, 3,759 mg Subst.: 7,960, 7,490 mg CO_2, 3,070, 2,650 mg H_2O. — 3,847, 3,822 g Subst.: 0,088, 0,083 ccm N_2 (23, 24°, 743 mm Hg).

$(C_3H_5Cl)_n$	Ber.	C 47,06		H 6,59		N —
$(C_3H_5.(C_2H_5)_3N.Cl)_n$	„	„ 61,00		„ 11,3		„ 7,9
$((C_3H_5Cl)_5—(C_3H_5.(C_2H_5)_3N.Cl))_n$						
Ber. C 51,43		H 8,04		N 2,50		
Gef. „ 52,82, 54,34		„ 8,36, 7,89		„ 2,58, 2,44.		

Digitized by Google

Poly-allylchlorid und Triäthylphosphin.[1])

2 g Polyallylchlorid, 3,5 g Triäthylphosphin und 100 ccm Benzol wurden im Bombenrohr 14 Tage auf 100° erhitzt. Danach hatte sich aus der anfangs homogenen Lösung das quarternäre Phosphoniumsalz als dickflüssige, hellgelbe Masse abgeschieden. Dieselbe wurde in Wasser aufgenommen und durch achttägige Dialyse im Schnelldialysator von niedermolekularen Produkten befreit. Die so gereinigte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft; das Salz in Alkohol aufgenommen, mit Äther ausgefällt und die so erhaltene feste, hellgelbe harzige Masse im Hochvakuum getrocknet.

Nach Analyse ist nur ungefähr die Hälfte des Chlors ionisiert.

4,937 mg Subst.: 9,480 mg CO_2, 4,110 mg H_2O. — 0,0503, 0,0474 g Subst.: 0,3433, 0,3176 g $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$. — 0,064, 0,0624 g Subst.: 0,0678, 0,0666 g AgCl (Cariusbestimmung). — 0,0403, 0,0898 g Subst. verbrauchten 1,5, 3,3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.[2])

Für $(C_5H_5Cl.(C_5H_5)(C_2H_5)_3PCl)_n$

Ber.	C 53,15	H 9,29	Ges. Cl 26,20
Gef.	„ 52,43	„ 9,30	„ 26,05, 26,40.
Ber.	Cl′ 13,10		P 11,43
Gef.	„ 13,22, 13,04		„ 11,21, 10,98.

Poly-allylchlorid und Triphenylphosphin.

1,5 g Polyallylchlorid, 5,0 g Triphenylphosphin und 10 ccm Benzol wurden 5 Wochen im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Das Benzol wurde vom abgeschiedenen Reaktionsprodukt, dem quarternären Phosphoniumsalz abgegossen, letzteres mit Äther ausgewaschen, in Wasser gelöst und 8 Tage lang im Schnelldialysator gegen Wasser dialysiert. Die gereinigte Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trocknung eingedampft, das Salz in Chloroform aufgenommen und mit Äther gefällt und die Reinigung mehrmals wiederholt. Das im Hochvakuum getrocknete Salz ist eine harzige, gelbe und pulverisierbare, äußerst hygroskopische Masse, die in Wasser, Chloroform und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich ist. Nach der folgenden Analyse haben sich auf ungefähr drei Grundmoleküle Allylchlorid eines

[1]) Vgl. E. Reuß, Dissertation Zürich 1926; die Umsetzung von Kautschukbromiden mit Triäthylphosphin.

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

umgesetzt, so daß von drei Chloratomen nur eines ionogen gebunden ist.[1])

3,860 mg Subst.: 9,400 mg CO_2, 2,200 mg H_2O. — 0,0714 g Subst.: 0,2634 g $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$. — 0,924 g Subst.: 0,0795 g AgCl (Carius). — 0,0670 g Subst. verbrauchten 1,4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.[2])

Für $\left((C_3H_5Cl)_2.(C_3H_5(C_6H_5)_2P.Cl)\right)_n$

Ber.	C	66,00	H 6,06	Cl (Ges.)	21,62
Gef.	„	66,50	„ 6,37	„	21,30
Ber.	Cl′	7,20	P 6,32		
Gef.	„	7,42	„ 6,05.		

[1]) Die Zusammensetzung der Phosphoniumsalze wird natürlich mit der Dauer der Einwirkung wechseln. Daß bei Einwirkung von Triäthylphosphin auf Polyallylchlorid sich ungefähr die Hälfte des Chlors, bei der des Triphenylphosphins sich nur $^1/_3$ umgesetzt hat, betrachten wir als Zufallswerte.

[2]) Das ionisierte Chlor wurde durch elektrometrische Titration mit $^n/_{10}$-$AgNO_3$ und einer Kalomelelektrode bestimmt.

(Abgeschlossen am 30. April 1930.)

Digitized by Google

Synthesen der Chlorophyllporphyrine Rhodo- und Pyrroporphyrin, sowie des Pyrro-ätioporphyrins[1]);

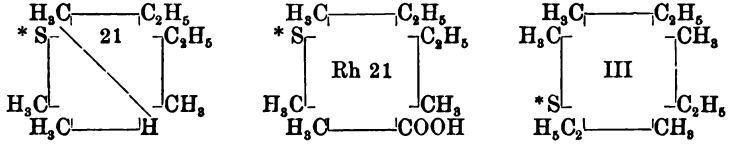
von *H. Fischer*, *Herbert Berg* und *Anton Schormüller*.

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 14. März 1930).

Rhodo- und Pyrroporphyrin entstehen beim alkalischen Abbau des Chlorophylls. Pyrroporphyrin wurde durch Synthese als eine Tetramethyl-diäthylporphin-monopropionsäure erkannt. Theoretisch sind 24 Isomere möglich, von denen einige[2]) bereits synthetisiert sind (z. B. Nr. 21). Bei Rhodoporphyrin ist die gleiche Anzahl von Isomeren denkbar, denn es ist ein carboxyliertes Pyrroporphyrin. Wenn man in Formel 21 an die Stelle des Wasserstoffatoms eine Carboxylgruppe setzt, so haben wir die Formel des Rhodoporphyrins (Rh 21) vor uns, dessen Synthese bereits beschrieben wurde.



* S = Propionsäurerest.

Im spektroskopischen Befund war eine geringfügige Abweichung vom „natürlichen" Rhodoporphyrin, während sonst bei isomeren Porphyrinen in der Regel spektroskopische Identität zu konstatieren ist. Nur in der Uro-Reihe, den 8fach carboxylierten Ätioporphyrinen, war eine ähnliche Verschiebung zu konstatieren. Uroporphyrin I, in dem eine symmetrische Verteilung der Methylmalon-

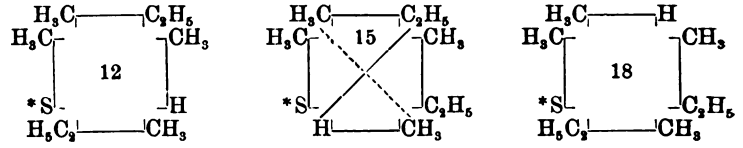
[1]) XXVIII. Mitteilung über Porphyrin-Synthesen. XXVII. Mitteilung A. 479, 26 (1930).

[2]) A. 473, 211 (1928); vgl. dort auf S. 213 die Isomerientafel.

Digitized by Google

säuregruppen vorliegt, unterscheidet sich deutlich von Uroporphyrin II, das die gleichen Gruppen in Nachbarstellung hat. Hiernach war es möglich, daß Propionsäurerest und Carboxylgruppe auch im natürlichen Rhodoporphyrin benachbart stehen. Überblickt man die Isomerientafel[1]), so erkennt man, daß dadurch die Anzahl der Rhodo- und Pyrroporphyrine, die für die Chlorophyll-Abbauprodukte in Frage kommen, eine starke Einschränkung erfährt; nur noch die Formulierungen 4, 9, 15 und 22 kamen für das Rhodoporphyrin in Frage. Davon leiten sich 9 und 15 von Ätioporphyrin III ab, 22 von Ätioporphyrin IV.

Nach Überführung des natürlichen Pyrroporphyrins in die Porphin-monopropionsäure III[2]) kamen für Pyrroporphyrin nur noch die Formeln 12, 15 und 18 in Frage, da nur diese drei Pyrroporphyrine die Monocarbonsäure III geben können.



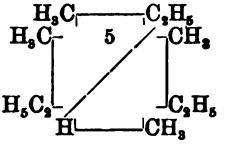
* S = Propionsäurerest.

Es bleibt also für Rhodo- und Pyrroporphyrin nur noch die Formel 15 übrig, da ja vermutlich die Kerncarboxylgruppe bzw. die freie Methingruppe und der Propionsäurerest (S) einander benachbart stehen müssen.

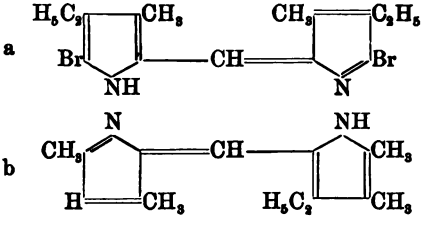
Die Synthese sowohl der Rhodo- wie Pyrroporphyrine stieß zunächst auf experimentelle Schwierigkeiten und es lag deshalb nahe, zunächst die entsprechenden Ätioporphyrine zu synthetisieren und zwar Pyrro-ätioporphyrin, welches auf analytischem Wege sowohl aus Pyrro- wie Rhodoporphyrin erhalten worden war.[3]) Theoretisch erhält man Pyrroätioporphyrin, wenn man in 15 an Stelle von S den Äthylrest einsetzt. Ihm kommt also Formel 5 zu und es

[1]) A. 473, 213 (1928).
[2]) A. 475, 241 (1929).
[3]) A. 466, 188 (1928).

Digitized by Google



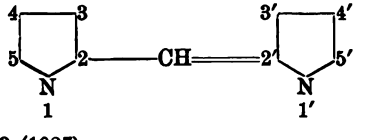
ist leicht erkenntlich, daß durch diese Umwandlung das Molekül eine größere Symmetrie angenommen hat; die linke Hälfte ist symmetrisch geworden und infolgedessen kann die Methode der Vereinigung von α,α'-bromierten Pyrromethenen [1]) mit α,α'-methylbromierten Methenen [2]) Verwendung finden, die in besonders guter Ausbeute zu den Porphyrinen führt. Notwendig war also das aus carbäthoxyliertem Hämopyrrol durch Bromierung, Verkochen mit Wasser, Verseifung zur Methan-dicarbonsäure und abermalige Bromierung leicht erhältliche zweifach gebromte Methen [3]) a, das auch aus Opsopyrrol durch Kondensation



mit Ameisensäure–Bromwasserstoff zugänglich ist, und als zweite Komponente (rechts von der Diagonale) das Methen aus 2,4-Dimethylpyrrol-α-aldehyd und Hämopyrrol (b). Letzteres ist neu; es krystallisiert als Bromhydrat prachtvoll und ist auch leicht in die schön krystallisierende freie Base überführbar, die ausgezeichnet ist wie fast alle Methene

[1]) A. 452, 268 (1927).

[2]) Um die schleppende Nomenklatur der Pyrryl-pyrrolenylmethene zu vereinfachen, gebrauchen wir für diese den Namen Pyrromethene. Die Bezifferung ist, ähnlich der bisherigen, folgende:



[3]) A. 452, 283 (1927).

Digitized by Google

durch intensivste Fluorescenz des Zinksalzes. Die Vereinigung der beiden Methene zum Porphyrin geschah durch Schmelzen mit Brenzweinsäure bei 160—180°. Bei der Aufarbeitung stellte sich heraus, daß ein Gemisch entstanden war und zwar neben Pyrro-ätioporphyrin ungefähr 20 Proc. kerngebromtes Pyrro-ätioporphyrin. Da bei der Synthese lediglich die bromwasserstoffsauren Salze der Methene verwandt wurden, muß bei der Umsetzung freies Brom entstanden sein, das die unbromierte Methenkomponente bzw. das fertige Porphyrin bromiert hat (vgl. S. 119 u. 120). Da die Salzsäurezahlen von gebromtem und nicht gebromtem Pyrroporphyrin weit auseinanderliegen (2,5 bzw. 9—10), gelang die Trennung durch Fraktionierung mit Äther–Salzsäure nach Willstätter-Mieg leicht. Aus Chloroform–Methylalkohol wie Pyridin krystallisiert das Porphyrin schön. Auch Kupfer- und Eisensalz sind wohl charakterisiert. Das Porphyrin hat den Schmelzp. 284°. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrro-ätioporphyrin[1]) gab keine Depression. Schon früher jedoch hatten wir die Beobachtung gemacht, daß bei den Ätioporphyrinen auf die Übereinstimmung der Mischschmelzpunkte kein Wert gelegt werden darf, hatten doch sogar Phyllo- und Pyrro-ätioporphyrin, die spektral und in der Konstitution sicher verschieden sind, im Mischschmelzpunkt keine Depression ergeben.[2]) In der Tat war auch der Mischschmelzpunkt mit Pyrro-ätioporphyrin 7, dessen Beschreibung schon früher erfolgt ist, ebenfalls ohne Depression. Dem erhaltenen Resultat konnte deshalb keine entscheidende Beweiskraft zukommen; Rhodoporphyrin 15 und Pyrroporphyrin 15 mußten synthetisiert werden.

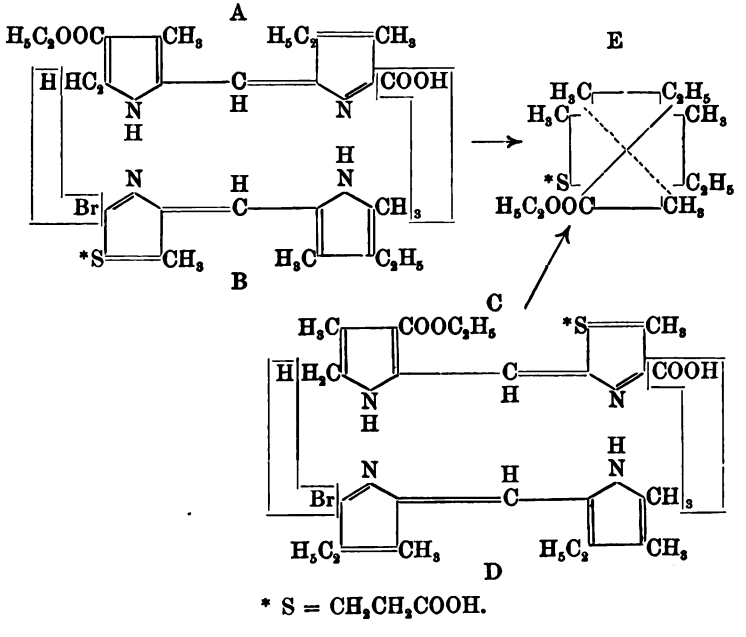
Die Synthese des Rhodoporphyrins 15 war schwierig, weil hier ein negativer Rest, die Carboxylgruppe, in das Porphinsystem einzuführen ist und die notwendigen Umsetzungen, wie früher mitgeteilt, schlecht gehen. Dazu kommt noch der unsymmetrische Bau des Gesamtmoleküls, wie das aus Formel E zu erkennen ist und demgemäß

[1]) A. 466, 212 bzw. 216 (1928).
[2]) A. 466, 237 (1928).

Digitized by Google

müssen zur Synthese zwei verschiedenartige Methene verwandt werden, von denen das eine in α-Stellung ein Kernbrom und in α'-Stellung eine Methylgruppe tragen, das zweite analog konstituiert sein muß, wobei bei einem der beiden Methene statt eines Kernbroms auch eine freie Methingruppe oder eine freie Carboxylgruppe stehen kann. Bei diesen Synthesen ist natürlich immer noch die Selbstkondensation der kerngebromten Methene möglich, so daß auf jeden Fall Porphyringemische entstehen, die getrennt werden müssen.

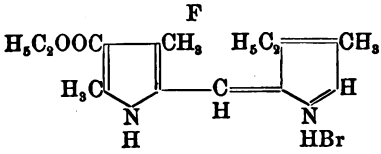
Wir haben die Synthese des Rhodoporphyrins nach zwei verschiedenen Methoden vollzogen, die durch folgendes Formelschema entsprechend den Diagonalen wiedergegeben sind und besprechen zunächst die Synthese aus den Methenen A und B zu E, entsprechend der ausgezogenen Diagonale:

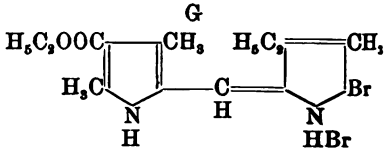


Notwendig waren die Methene A und B. A stellt die rechte Hälfte des Moleküls dar, B die linke. A wurde

Digitized by Google

erhalten durch Vereinigung von dem früher beschriebenen Opsopyrrol-carbonsäure-aldehyd, der aus carbäthoxyliertem Kryptopyrrol nach der Sulfurylchlorid-Reaktion leicht zugänglich ist[1]), mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol durch Kondensation mit Bromwasserstoffsäure. Das Methen krystallisiert gut, muß jedoch vorsichtig umkrystallisiert werden, da es leicht die α-Carboxylgruppe abspaltet. Mit Hilfe von alkoholischem Ammoniak gewannen wir auch die freie Methen-Carbonsäure schön krystallisiert; die Carboxylgruppe ist offensichtlich weitgehend inaktiviert durch den basischen Pyrrolkern, denn mit Ammoniak tritt keine Salzbildung ein. Diese freie Methencarbonsäure ist sehr unbeständig. Sie spaltet sehr leicht Kohlensäure ab, worauf auch die nicht gut stimmende Analyse zurückzuführen ist. Krystallisiert man zweimal aus kochendem Eisessig um, so ist vollständige Decarboxylierung eingetreten und bei Verwendung des bromwasserstoffsauren Salzes liegt nunmehr das Methen-bromhydrat F vor.





Man sollte glauben, daß Methen A auch durch Vereinigung von carbäthoxyliertem Opsopyrrolaldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol und nachträgliche Verseifung des α-ständigen Carbäthoxyrestes erhältlich sei. Tatsächlich erhält man auch das in α-Stellung carbäthoxylierte Methen (A, α-Carboxylgruppe verestert) in schön krystallisiertem Zustand, aber die Verseifung der α-ständigen Carbäthoxygruppe

[1]) A. 461, 253 (1928). Die dort angegebene Vorschrift haben wir inzwischen so verbessert, daß die Aldehydcarbonsäure auch in recht großem Maßstabe leicht zugänglich ist. Das Kryptocarbäthoxy-pyrrol wird wie früher in Opsopyrrol-α-carbäthoxy-α'-carbonsäure übergeführt. Hieraus gewinnt man durch Decarboxylierung das Opsocarbäthoxy-pyrrol; beim Arbeiten in großem Maßstab hat sich sehr zweckmäßig die Mischung mit der dreifachen Menge wasserfreien Glycerins (längeres Erhitzen auf 160° genügt) erwiesen. Man kann so 120 g und noch mehr der Carbonsäure in einem Ansatz decarboxylieren. Die Einführung des Formylrestes erfolgt in gewohnter Weise in Äther–Chloroform (2 : 1) mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff.

Digitized by Google

zur Carbonsäure erwies sich als undurchführbar. Unter anderem versuchten wir, durch Bromierung durch den hierbei entstehenden Bromwasserstoff die Verseifung erreichen zu können, aber es entstand lediglich ein schön krystallisiertes Perbromid, das bei der Schmelze mit Methen B kein Porphyrin lieferte. Wir haben deshalb die Versuche in dieser Richtung abgebrochen und nun mit der oben beschriebenen freien Methencarbonsäure A gearbeitet.

Bei einigen Vorversuchen der Kondensation mit dem gleich zu beschreibenden Methen B stellte sich heraus, daß die Ausbeuten sehr gering waren und es lag nahe, den schon oft angewandten Kunstgriff der Aufbromierung des Methens A heranzuziehen, um durch Verwendung des entsprechenden gebromten Methens dann bessere Resultate zu erzielen. Die Bromierung führte zu einem prachtvoll krystallisierten Perbromid, das aus Eisessig umkrystallisierbar ist und dessen Analysen gut stimmten auf eine Verbindung, in die 2 Bromatome eingetreten waren gemäß Formel G.

Mit Aceton jedoch bildete sich Bromaceton (Reaktion auf Perbrom) und es resultierte das bromwasserstoffsaure Salz (F) des vorhin beschriebenen decarboxylierten Methens A, ein höchst eigenartiges Resultat. Die freie Methingruppe ist also vollständig inaktiviert, keinerlei Kernbrom ist enthalten (vgl. hierzu auch die Inaktivierung der Carboxylgruppe auf S. 114). Auch bei dem später zu beschreibenden Methen C ist das gleiche Verhalten zu konstatieren.[1])

[1]) Im Bilirubin nehmen wir auch eine freie Methingruppe an, die mit Ehrlichs Reagens (Dimethylamidobenzaldehyd in 20-proc. HCl) keine Farbreaktion zeigt. Ebenso negativ verhalten sich die hier beschriebenen Methene mit freier Methingruppe. Reduziert man Bilirubin mit Amalgam, so kommt man zu Mesobilirubinogen, das eine intensive Ehrlichsche Reaktion zeigt. Analog verhalten sich die hier beschriebenen Methene nach der Amalgamreduktion. Den Einwand, daß die Reaktion durch Spaltung des Moleküls in einfache Pyrrole bedingt sei, haben wir beim Versuch mit dem decarboxylierten Methen F dadurch widerlegt, daß nach der Amalgamreduktion zur Leukoverbindung im alkalischen Ätherextrakt, der intensive positive Ehrlichsche Reaktion gibt, mit Formaldehyd und Ameisensäure kein Ätioporphyrin entstand; also kann Opsopyrrol nicht die Ursache der Reaktion sein. Diese Methene mit freier Methingruppe sollen noch einer eingehenden Be-

Digitized by Google

Ähnliche Erfahrungen haben wir auch bei manchen Porphyrinen gemacht und es soll dieses Verhalten in einer besonderen Untersuchung des näheren aufgeklärt werden, insbesondere, ob nicht durch systematische Anwendung von Katalysatoren (auch Lichteinwirkung) sich doch die Bromierung durchführen läßt.

Als zweites Methen ist notwendig das Methen B. Dieses ist leicht zugänglich aus Kryptopyrrolaldehyd und Opsosäure unter nachträglicher Bromierung. Es ist schon früher beschrieben.[1]) Hier macht die Bromierung keinerlei Schwierigkeiten. Es ist also vermutlich der Carbäthoxy-Rest des Methens A, der das abnorme Verhalten gegenüber Brom bedingt.

Die Vereinigung von Methen A und B gelingt nur schwierig und nach zahlreichen Vorversuchen wieder nur durch Schmelzen im Reagenzglas mit Bernsteinsäure über freier Flamme. Die Ausbeute an Porphyrin ist sehr schlecht und es stellte sich bald heraus, daß auch hier wieder ein Gemisch zweier Porphyrine vorhanden war, wie aus den Formeln leicht zu erkennen ist. Die Selbstkondensation von Methen B, die zu Mesoporphyrin V führt, ist nicht zu vermeiden und in der Tat entsteht auch Mesoporphyrin V als Hauptprodukt, das als Ester isoliert und einwandfrei identifiziert wurde.

Die Selbstkondensation von Methen A kommt nicht in Frage, denn hier hindert der β-Carbäthoxyrest die Reaktion so stark, daß praktisch keine Porphyrinbildung eintritt, wovon wir uns in eigenen Versuchen zur Erzeugung eines zweifach carbäthoxylierten Porphyrins aus A überzeugten.

Die Trennung von Rhodoporphyrin, das spektroskopisch sich leicht verrät (erster Rotstreifen bei Mesoporphyrin 623 $\mu\mu$, bei Rhodoporphyrin 632), gelingt wegen der weit auseinander liegenden Salzsäurezahlen nicht allzu schwierig

---

arbeitung unterzogen werden und insbesondere aus ihnen lineare Tetrapyrryl-polymethinfarbstoffe sowie Pyrromethen-Ketone gewonnen werden, deren Vergleich mit Bilirubin und seinen Derivaten Interesse bietet.

[1]) A. 466, 175 (1928).

Digitized by Google

und Rhodoporphyrin wurde zunächst als Mono-Äthylester in minimaler Ausbeute abgeschieden, dann mit Pyridin–Kalilauge verseift und nach erneutem Fraktionieren mit Diazomethan verestert. Der Rhodoporphyrin-dimethylester krystallisierte in breiten, abgeschrägten Nadeln gerade so wie das „Naturprodukt". Alle Eigenschaften waren identisch, der *Mischschmelzpunkt* ergab *keine Depression.* Spektroskopisch ist bemerkenswerterweise beim synthetischen Rhodoporphyrin-dimethylester, gerade so wie beim Naturprodukt eine geringfügige Differenz mit der freien Dicarbonsäure vorhanden. Wahrscheinlich hängt dies wiederum mit der Nachbarstellung der beiden sauren Gruppen zusammen, denn sonst unterscheiden sich die Ester der Porphyrine spektroskopisch nicht von den freien Säuren. Man kann sich schon vorstellen, daß die freien benachbarten Carboxylgruppen auf den Spektralbefund einen anderen Effekt ausüben als die Ester. Eine richtige Beurteilung wird jedoch erst bei Vorliegen von mehr Material möglich sein.

Zum weiteren Vergleich mit dem „Naturprodukt" wurde noch das *Kupfersalz* gewonnen, das mit dem analytischen Ester–Kupfersalz übereinstimmte. Ebenso ergab die Resorcinschmelze des freien Rhodoporphyrins *Pyrroporphyrin*[1]), das spektroskopisch sich als vollkommen identisch mit natürlichem Porphyrin erwies.

Auf Grund aller dieser Befunde ist für Rhodoporphyrin die Konstitutionsformel im Sinne von 15 (vgl. S. 110 bzw. 113) bewiesen.

Wie schon früher angegeben, verlief die Synthese mit schlechter Ausbeute und wir versuchten sie deshalb noch auf einem zweiten Weg. Ausgangsmaterial waren die Methene C und D und die Synthese ist in der Strukturformel E des Rhodoporphyrins durch die gestrichelte Linie erkenntlich.

Methen C, dem linken Teil der Formel entsprechend, wird erhalten aus 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-formylpyrrol und 3-Methyl-4-propionsäure-pyrrol-2-carbonsäure mit Eis-

[1]) Vgl. A. 466, 189 (1928).

Digitized by Google

essig–Bromwasserstoff in der Kälte. Es ist notwendig, die Carbonsäure der Opsopyrrolcarbonsäure zu verwenden, weil die freie Opsopyrrolcarbonsäure nicht angewandt werden darf, die, wie schon oft ausgeführt, unter der Methylgruppe reagieren würde.[1]) Methen C entsteht in guter Ausbeute; auch hier tritt leicht Abspaltung der α-Carboxylgruppe ein und nach zweimaligem Umkrystallisieren ergab die Analyse gut stimmende Zahlen auf das zugrunde liegende Methen-bromhydrat C mit freier Methingruppe in α'-Stellung. Bei der Bromierung ist genau das gleiche Verhalten zu konstatieren, wie oben bei F beschrieben; es tritt kein Kernbrom ein, lediglich Perbromidbildung, offenbar wieder hervorgerufen durch den Carbäthoxyrest.

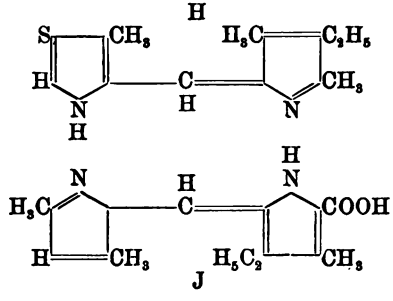
Als zweites Methen war notwendig das Methen D, das bei der Bromierung des Hämopyrrols in ausgezeichneter Ausbeute entsteht und dessen Konstitution im angegebenen Sinne erst kürzlich durch die Synthese bewiesen wurde.[2]) Nach dem Vorhergesagten und entsprechend den früheren Ausführungen sind theoretisch wieder bei der Vereinigung der Methene C und D 3 Porphyrine zu erwarten, einmal das gesuchte Rhodoporphyrin, dann das Porphyrin aus C, dessen Bildung nur in minimalen Spuren vor sich gehen konnte (wie wir uns durch Selbstkondensation von C überzeugten) und Ätioporphyrin I, das aus D entsteht. Tatsächlich vollzog sich die Synthese der Hauptmenge nach in letzterer Richtung, die Abtrennung des Ätioporphyrins von dem Rhodoporphyrin macht jedoch wegen der Verschiedenheit der Salzsäurezahlen und der starken Abweichung des spektroskopischen Befundes keine unüberwindlichen Schwierigkeiten, und es gelang auch hier wieder, Rhodoporphyrin entsprechend dem früher beschriebenen Verfahren als Dimethylester krystallisiert abzuscheiden: die Ausbeute war jedoch gering. Im Mischschmelzpunkt war aber wieder mit natürlichem Rhodoporphyrin keine Depression vorhanden. Auch diese Synthese beweist

[1]) A. 478, 285 (1930).
[2]) A. 475, 212 bzw. 239—241 (1929).

Digitized by Google

daher wieder die Konstitution des Rhodoporphyrins in oben angegebenem Sinne.

Gleichzeitig mit den Synthesen des Rhodoporphyrins verfolgten wir weiter die Synthesen der Pyrroporphyrine, die, wie schon früher mitgeteilt, nicht mit sehr guten Ausbeuten verlaufen. Für Chlorophyll–Pyrroporphyrin kam als wahrscheinlichste Formel Nr. 15 (vgl. S. 110) in Frage, deren Synthese wir alsbald in Angriff genommen haben. Wie ein Blick auf Formel 15 zeigt, ist diese unsymmetrisch gebaut und zur Synthese mußte deshalb ein einseitig kernbromiertes Methen Verwendung finden, das zu kuppeln war mit einem Methen, das entweder Kernbrom oder Carboxyl oder freie Methingruppe einseitig trug. Wir gingen die Synthese entsprechend der ausgezogenen Diagonale auf Formel 15 (S. 110) an und es wurden deshalb zunächst die beiden Methene H und J verwandt, die auch gleichzeitig schematisch den Verlauf der Synthese wiedergeben:



Die Synthese entspricht durchaus der Rhodoporphyrinsynthese (S. 113), nur daß an Stelle des dort verwandten Methens A hier das Methen J synthetisiert werden mußte. Dies ist gewinnbar aus dem Opsopyrrol-α-carbonsäure-α'-aldehyd[1]) und 2,4-Dimethylpyrrol. Das entstandene Pyrromethen decarboxyliert sich sehr leicht, wie schon früher bei A beschrieben. Bei der Bromierung tritt das Halogen wahrscheinlich nur in die α-Stellung ein, die β-Stellung bleibt frei. Exakt bewiesen ist dies noch nicht; das ge-

[1]) A. 461, 270 (1928).

Digitized by Google

bromte Methen J soll jedoch noch einer eingehenden Bearbeitung unterzogen werden.

Als zweites Methen kam das auf S. 113 wiedergegebene Methen B in Frage, dessen Darstellungsmethoden verbessert wurden (vgl. Versuchsteil). Die Synthese des Pyrroporphyrins 15 erfolgte sodann durch Schmelze in einem Gemisch von Brenzweinsäure und Bernsteinsäure und es entstanden hierbei vier verschiedene Porphyrine: Mesoporphyrin V aus Methen B, Brompyrroporphyrin, Pyrroporphyrin und Ätioporphyrin, letzteres wahrscheinlich durch Decarboxylierung. Die schwierige Trennung der Porphyrine ist im Versuchsteil genau beschrieben; die Abtrennung des Mesoporphyrins V gelang durch Behandlung der Rohporphyrinlösung mit sehr verdünntem Ammoniak. Die Scheidung von Pyrro- und Brompyrro-porphyrin gelang durch Fraktionierung mit Salzsäure, weil die Salzsäurezahlen weit auseinander liegen. Die Entstehung des Brompyrro-porphyrins steht im Einklang mit den auf S. 112 mitgeteilten Beobachtungen. Das erhaltene Pyrroporphyrin erwies sich nach der Elementaranalyse und den spektroskopischen Untersuchungen als identisch mit dem „natürlichen Pyrroporphyrin". Herr Professor Dr. Steinmetz war so freundlich, das synthetische und analytische Material krystallographisch zu vergleichen und stellte die Identität der beiden fest. Auch das Kupfersalz des Pyrroporphyrins krystallisiert gut.

Zur weiteren Identifizierung des Pyrroporphyrins stellten wir den Methylester dar, der denselben Schmelzpunkt besaß wie der analytische und auch in der Mischprobe übereinstimmte. Auch hier hat Herr Professor Steinmetz die krystallographische Identität des analytischen und synthetischen Esters festgestellt. Das Ester–Kupfersalz krystallisiert gut.

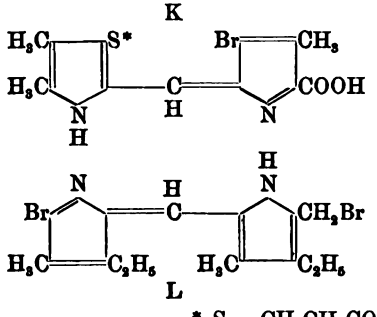
Wie schon erwähnt, entsteht bei der Porphyrinschmelze Brompyrroporphyrin, das ein schön krystallisiertes Kupfersalz gibt. Brompyrroporphyrin 15 hat auch Herr Professor Steinmetz krystallographisch mit analytischem Brompyrroporphyrin verglichen; hier war die krystallographische

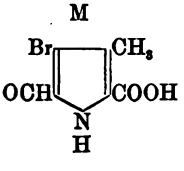
Digitized by Google

Übereinstimmung weniger gut und wir haben deshalb auch noch den Ester des Brompyrroporphyrins 15 gewonnen, der prachtvoll krystallisiert und mit analytisch gewonnenem Ester genau übereinstimmte und im Mischschmelzpunkt keinerlei Depression zeigte. Die krystallographische Untersuchung ergab auch hier keine vollständige Übereinstimmung. Dagegen führte die Entbromung des Brompyrroporphyrins 15 nach der Methode von Busch zu Pyrroporphyrin, dessen Ester denselben Schmelzpunkt besaß wie das analytische Material und im Mischschmelzpunkt keinerlei Depression ergab.

Nach den vorliegenden Befunden ist das synthetische Pyrroporphyrin identisch mit analytischem Pyrroporphyrin aus Chlorophyll. Pyrroporphyrin wird daher durch die Formel 15 wiedergegeben.

Die Ausbeuten bei dieser Synthese sind wenig befriedigend und wir führten deshalb noch auf einem zweiten Weg die Synthese des Pyrroporphyrins 15 aus, die wiedergegeben wird durch die gestrichelte Diagonale in Formel 15 auf S. 110. Notwendig für die Synthese sind die beiden Methene K und L.





* S = CH_2CH_2COOH.

Diese Synthese war besonders verlockend wegen der außerordentlich leichten Zugänglichkeit des Methens L, das ja durch Bromierung aus Kryptopyrrol in beliebiger Menge zur Verfügung steht. Für K war notwendig die Hämopyrrolcarbonsäure einerseits und andererseits die Aldehydcarbonsäure M.

Digitized by Google

Ihre Carbäthoxyverbindung ist bereits beschrieben.[1]) Damals gewannen wir den Aldehydcarbonsäure-ester über Schiffsche Base, Dehydrierung und Spaltung aus dem Bromierungsprodukt des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrols. Wir haben die Darstellung des Aldehyds durch Verwendung der Sulfurylchlorid-Reaktion so vereinfacht, daß er ohne Schwierigkeiten kiloweise zur Verfügung steht; Einzelheiten im experimentellen Teil. Als Ausgangsmaterial diente das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-brompyrrol, das der Sulfurylchlorid-Reaktion unterworfen wurde, und nach der Verkochung und Verseifung den Aldehyd M in ausgezeichneter Ausbeute gibt.

Wendet man statt des Bromkörpers 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol selbst an, so erhält man den M analogen Aldehyd mit Kernchlor statt Kernbrom. Interessanterweise sind gebromter und gechlorter Aldehyd krystallographisch identisch, der Schmelzpunkt ist nahezu der gleiche, im Mischschmelzpunkt war keinerlei Depression vorhanden. Die Übereinstimmung erstreckt sich auch auf die Phenylhydrazone und Aldazine der Verbindungen. Für die krystallographische Untersuchung sind wir auch hier Herrn Professor Steinmetz zu großem Dank verpflichtet.

Für die Synthese des Methens K verseiften wir den carbäthoxylierten gebromten Aldehyd zur Aldehydcarbonsäure M und kuppelten diese mit Hämopyrrol-carbonsäure zum zersetzlichen Methen K, das für die Porphyrinsynthese Verwendung fand. Durch Brom läßt sich die Carboxylgruppe glatt abspalten und man erhält das Bromhydrat des zweifach gebromten Methens K schön krystallisiert. Durch Brenzweinsäureschmelze mit L wird dann ein Porphyringemisch aus Pyrro-, Brompyrro- und Ätioporphyrin erhalten und hier war die Ausbeute an Monocarbonsäuren bedeutend besser. Sie betrug etwa 7 Proc. an Pyrro- und Brompyrro-porphyrin unter Vorwiegen von *Pyrroporphyrin.* Es war also bei der Synthese teilweise Entbromung eingetreten. Auch hier erwies sich wieder Pyrroporphyrin und Brompyrroporphyrin mit dem „Naturprodukt" völlig identisch. Die Mischschmelzpunkte der Ester gaben keine Depression, so daß die Resultate der vorhergehenden Synthese eine vollständige Bestätigung erfahren haben.

Die Krystallisationen haben wir wieder Herrn Professor Steinmetz vorgelegt. Der Brom-pyrroporphyrin-ester er-

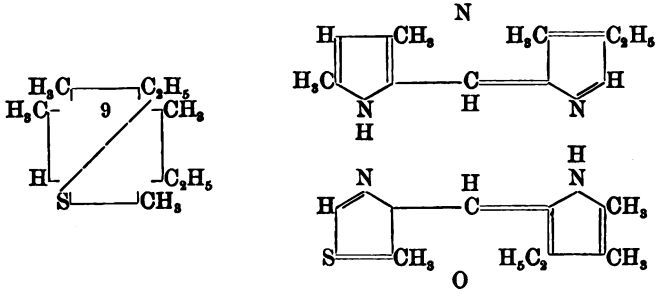
[1]) A. 447, 140 (1926).

Digitized by Google

wies sich krystallographisch als vollkommen identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen synthetischen Ester. Dagegen war wiederum keine Übereinstimmung mit dem analytischen Brompyrroporphyrin-ester zu finden.

Dieser Unterschied muß mit der Bildungsart der beiden Körper zusammenhängen. Der synthetische Brompyrroporphyrinester entsteht auf ringsynthetischem Wege durch eine Nebenreaktion, während der analytische Brompyrroporphyrinester durch direkte Bromierung des Pyrroporphyrins erzeugt wird, wobei auch noch Nebenprodukte entstehen. Da jedoch die Entbromung des synthetischen Brompyrroporphyrins zu einem auch krystallographisch mit analytischem Pyrroporphyrin übereinstimmenden Präparat führte[1]) kann die Verschiedenheit auf keinen Fall gegen eine Identität sprechen, um so weniger, als Schmelz- und Mischschmelzpunkt der gebromten Pyrroporphyrinester mit dem analytischen Material übereinstimmen. Die Konstitution des Pyrroporphyrins im Sinne von Formel 15 ist eindeutig festgelegt in Übereinstimmung mit dem geführten Konstitutionsbeweis des Rhodoporphyrins.

In nahen Beziehungen zum Pyrroporphyrin 15 steht das Pyrroporphyrin 9 folgender Konstitution:



In ihm sind im Vergleich zu 15 lediglich Propionsäurerest und freie Methingruppe vertauscht. Pyrropor-

[1]) Der Versuch, dies Pyrroporphyrin neuerdings durch Bromierung in Brompyrroporphyrin umzuwandeln, soll, sowie genügend Material vorhanden ist, durchgeführt werden.

Digitized by Google

phyrin 9 würde aber bei der Überführung in eine Tetramethyl-triäthyl-porphinpropionsäure nicht die Monocarbonsäure III, sondern die Monocarbonsäure V[1]) ergeben und kam deshalb von vornherein nicht als Formelausdruck für Pyrroporphyrin in Frage. Wegen der Ähnlichkeit der Konstitution jedoch interessierte uns die Synthese von 9 besonders in Hinsicht darauf, wie weit wohl dieses Pyrroporphyrin von 15 verschieden ist. Die Synthese vollzogen wir entsprechend der Diagonale (in 9) durch Verwendung der Methene N und O.

N ist leicht zugänglich durch Vereinigung von 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol mit Opsopyrrol unter Verwendung von Bromwasserstoff als Kondensationsmittel. Für die Synthese wurde es der Bromierung unterworfen, wobei an die beiden freien Methingruppen glatt Brom tritt. Hier sind also beide Methingruppen reaktionsfähig, was sehr auffallend ist, weil das Methen J (S. 119) sich von N nur durch Austausch des Methyl- und Äthylrestes in einem Pyrrolkern unterscheidet. Für das unterschiedliche Verhalten werden wohl katalytische Einflüsse verantwortlich zu machen sein. Die gut krystallisierenden Methene sollen noch einer näheren Bearbeitung unterzogen werden.

Das zweite Methen (O) wurde schon früher durch Vereinigung von Hämopyrrolaldehyd mit Opsopyrrolcarbonsäure gewonnen, ebenso sein Bromierungsprodukt. Beide krystallisieren gut.[2]) Die Vereinigung der beiden Methene vollzog sich in der Bernsteinsäure–Methylbernsteinsäureschmelze glatt; wieder entstand ein Porphyringemisch, im wesentlichen aus Mesoporphyrin II (durch Selbstkondensation aus O), Pyrro-, Brompyrro- und Ätio- bzw. Deuteroätio-porphyrin bestehend. Durch langwierige Fraktionierung gelang die Abtrennung von Pyrro- und Brompyrroporphyrin in einer Ausbeute von 2—3 Proc. Das Pyrroporphyrin 9 krystallisiert schön; spektroskopisch war es mit Pyrroporphyrin 15 völlig identisch. Auch das Kupfer-

[1]) Vgl. die Isomerientafel A. 475, 242 (1929).
[2]) A. 466, 177 (1928).

Digitized by Google

salz krystallisiert gut. Zur weiteren Identifikation wurde es in den Ester übergeführt, der nach häufigem Umkrystallisieren schließlich bei 237° schmolz, also nahezu denselben Schmelzpunkt hatte wie Pyrroporphyrinester 15. Der Mischschmelzpunkt ergab aber eine Depression von beinahe 40°. Brompyrroporphyrin 9 wurde ebenfalls als Ester schön krystallisiert abgeschieden, der Mischschmelzpunkt mit Brompyrroporphyrin 15-methylester gab wiederum eine Depression von 30°.

Auch das Ester–Kupfersalz krystallisiert schön. Wir erblicken in der eindeutigen Verschiedenheit des Pyrroporphyrin 9 von 15 eine sehr wertvolle Bestätigung des für das „natürliche" Pyrroporphyrin geführten Konstitutionsbeweises im Sinne der Formulierung 15.

Endlich beschreiben wir noch eine Reihe von Butyrylpyrrolen, die aus dem noch unbekannten Dibutyrylmethan durch Kondensation mit Acetessigester nach der Knorrschen Pyrrolsynthese dargestellt wurden. Es handelt sich um folgende Pyrrole:

2-Propyl-3-butyryl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol
2-Propyl-3-butyryl-4-methylpyrrol
2-Propyl-3-butyryl-4-methyl-5-formylpyrrol
2-Propyl-4-methylpyrrol
3,3′-Dimethyl-4,4′-dibutyryl-5,5′-dipropyl-pyrromethan
3,3′-Dimethyl-4,4′-dibutyryl-5,5′-dipropyl-pyrromethen.

Alle diese Körper zeichnen sich durch ein großes Krystallisationsvermögen aus und sollen für Porphyrinsynthesen Verwendung finden. Ein bemerkenswertes Verhalten zeigte das 3,3′-Dimethyl-4,4′-dibutyryl-5,5′-dipropyl-pyrromethen-bromhydrat bei der heißen Bromierung. Hier entstand ein prachtvoll krystallisierter Bromkörper, der beim Behandeln mit Alkohol und Ammoniak ohne weiteres die freie Base des unbromierten Methens regeneriert. Es sind also 4 Bromatome nur durch Nebenvalenzkräfte an das Methen gebunden, hier kann die Perbromidbildung nur durch den ungesättigten Charakter des Gesamtmoleküls bedingt sein. Ähnliche Erfahrungen haben wir wiederholt gemacht.[1])

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir an dieser Stelle ehrerbietigst für die uns zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mittel.

[1]) A. 468, 60, (1929); 473, 221, 223 (1929).

Digitized by Google

Versuche.

3,5,4',5'-Tetramethyl-3'-äthyl-pyrromethen-bromhydrat.[1])

Man löst je 1,3 g 2,4-Dimethylpyrrolaldehyd und Hämopyrrol in wenig Sprit, gibt 3 ccm HBr hinzu und reibt durcheinander. Unter Erwärmen scheidet sich das hellrote Methen ab; Ausbeute 92 Proc. der Theorie. Schmelzp. 203 bis 206° unter Zers.

Zur Analyse zweimal aus Eisessig krystallisiert; schöne grünglänzende Blättchen. Bei 80° konstant getrocknet.

3,941 mg Subst.: 8,480 mg CO_2, 2,525 mg H_2O. — 3,651 mg Subst.: 0,285 ccm N (14°, 726 mm). — 6,066 mg Subst.: 3,790 mg AgBr.

$C_{15}H_{21}N_2Br$	Ber.	C 58,23	H 6,85	N 9,06	Br 25,85
	Gef.	„ 58,68	„ 7,17	„ 8,86	„ 26,59.

Freie Base. Aus dem Bromhydrat in Alkohol mit NH_3 dargestellt. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; krystallisiert aus Alkohol–Wasser in langen rotgelben Nadeln. Schmelzp. 116°.

4,113 mg Subst.: 11,890 mg CO_2, 3,335 mg H_2O. — 2,830 mg Subst.: 0,310 ccm N (14°, 726 mm).

$C_{15}H_{20}N_2$	Ber.	C 78,88	H 8,84	N 12,28
	Gef.	„ 78,84	„ 9,07	„ 12,45.

Das Kupfersalz der freien Base krystallisiert in kleinen moosgrünen Stäbchen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Schmelzp. 197° (ab 100° Dunkelfärbung und Sintern).

1,3,6,7-Tetramethyl-, 2,5,8-triäthylporphin.
(Pyrro-ätioporphyrin 5.)

Man schmilzt 2 g des 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-dibrom-pyrromethen-bromhydrats mit 1,5 g des unbromierten Methens aus 2,4-Dimethylpyrrolaldehyd und Hämopyrrol unter Zusatz von 7 g Brenzweinsäure bei 200° zusammen und hält die Schmelze während 20 Minuten bei 160—180°. Man verdünnt noch heiß mit Eisessig, gießt in viel Äther und extrahiert das Porphyrin mit 10-proc. Salzsäure. Beim weiteren Fraktionieren, wobei das meiste Methen mit Wasser

[1]) Die Versuche von hier bis S. 136 und ab S. 150 sind von A. Schormüller, die dazwischen beschriebenen von H. Berg ausgeführt.

Digitized by Google

herausgewaschen werden kann, erhält man 2 Porphyrine mit der HCl-Zahl 2,5 bzw. 9—10, wovon das mit der hohen HCl-Zahl das gebromte Pyrro-ätioporphyrin darstellt. Ausbeute: unbromiertes Porphyrin 100 mg; bromiertes Porphyrin 20—25 mg.

HCl-Zahl 2,5. Schmelzp. 284°. Aus Chloroform-Methylalkohol in gekreuzten wetzsteinförmigen Nadeln. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrro-ätioporphyrin aus analytischem Pyrro-porphyrin ergab keine Depression.

Spektrum in Äther: I. $\underbrace{627{,}2—618{,}2}_{622{,}7}$; II. schwach 612,0; III. schwach 596,4; IV. $\underbrace{581{,}6—572{,}8}_{577{,}2}$; V. $\underbrace{471{,}0—464{,}5}_{467{,}8}$; VI. schwach 558,8; VII. $\underbrace{538{,}2—518{,}2}_{528{,}2}$; VIII. $\underbrace{510{,}2—479{,}2}_{494{,}7}$; IX. schwach 467,8; E.-Abs. 439.

Reihenfolge der Intensität: I, V, VII, VIII, IV, III, VI, II, IX.

Spektrum in 5-proc. HCl: I. verwaschen $\underbrace{594{,}0—585{,}0}_{589{,}5}$; II. sehr schwach 569,5; III. $\underbrace{556{,}8—538{,}5}_{547{,}8}$ . . . 533; E.-Abs. 433,5.

Reihenfolge der Intensität: III, I, II.

Zur Analyse aus Pyridin-Methylalkohol krystallisiert und bei 120° konstant getrocknet.

5,136 mg Subst.: 15,030 mg CO_2, 3,315 mg H_2O. — 2,740 mg Subst.: 0,294 ccm N (15°, 727 mm).

$C_{30}H_{34}N_4$	Ber.	C 79,95	H 7,61	N 12,44
	Gef.	„ 79,81	„ 7,22	„ 12,17.

Bromiertes Pyrro-ätioporphyrin 5. Das als Nebenprodukt bei der Porphyrinsynthese erhaltene bromierte Porphyrin krystallisiert schön aus Chloroform-Methylalkohol in gekreuzten Blättchen.

4,538 mg Subst.: 11,405 mg CO_2, 2,850 mg H_2O. — 3,000 mg Subst.: 1,110 mg AgBr.

$C_{30}H_{33}N_4Br$	Ber.	C 68,02	H 6,43	Br 15,11
	Gef.	„ 68,54	„ 7,01	„ 15,75.

Die Salzsäurezahl des Porphyrins ist 10.

Spektrum in Äther-Chloroform: I. $\underbrace{623{,}3—619{,}3}_{621{,}3}$; II schwach 594,6;

Digitized by Google

III. 580,0—571,5; IV. 569,7—565,2; V. 539,5—530,5 . . . 526;
576,8 562,5 535,0

VI. 510,0—495,8; E.-Abs. 433.
502,9

Reihenfolge der Intensität: V, VI, IV, I, III, II.

Spektrum in 15-proc. HCl:

I. 610,0—592,6; II. 559,0—546,8 . . . 537; E.-Abs. 426.
601,3 552,9

Kupfersalz des Pyrro-ätioporphyrins 5. Man löst das Porphyrin in wenig heißem Chloroform, gibt eine heiße Lösung von etwas Kupferacetat in Methylalkohol hinzu und kocht auf; beim Erkalten schöne rote, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Umkrystallisiert aus Chloroform-Methylalkohol hat es den Schmelzp. 251°.

Spektrum in Äther: I. 567,8—550,5; II. 530,8—512,8; E.-Abs. 422,5.
559,3 521,8

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Zur Analyse bei 115° konstant getrocknet.

4,131 mg Subst.: 10,530 mg CO_2, 2,370 mg H_2O, 0,624 mg CuO. — 1,915 mg Subst.: 0,186 ccm N (13°, 727 mm).

$C_{30}H_{32}N_4Cu$	Ber.	C 70,33	H 6,30	N 10,95	Cu 12,42
	Gef.	„ 69,52	„ 6,42	„ 10,84	„ 12,07.

Hämin von Pyrro-ätioporphyrin 5. Man löst das Porphyrin in Eisessig, gibt eine heiße Lösung von Ferroacetat und etwas Kochsalz in Eisessig hinzu und erwärmt 3 Minuten am Wasserbad. Beim Erkalten schöne, violett-schwarze, rechteckige Blättchen.

Hämochromogenspektrum in Pyridin:

I. 550,5—543,0; II. stark verwaschen 526—512; E.-Abs. 478.
546,8 519

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Zur Analyse bei 100° konstant getrocknet.

4,082 mg Subst.: 9,980 mg CO_2, 2,270 mg H_2O, 0,609 mg Fe_2O_3. — 2,725 mg Subst.: 0,247 ccm N (15°, 727 mm).

$C_{30}H_{33}N_4FeCl$	Ber.	C 66,72	H 5,98	N 10,38	Fe 10,35
	Gef.	„ 66,68	„ 6,22	„ 10,28	„ 10,43.

Digitized by Google

1. Synthese von Rhodoporphyrin 15.

3,5, 4'-Trimethyl-4-carbäthoxy-3'-äthyl-5'-carbonsäure-pyrromethen-bromhydrat (A).

Man zerreibt ein Gemisch von 1,8 g 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbonsäure-pyrrol und 1,7 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol mit wenig Eisessig zu einem dünnen Brei, gibt ein paar Tropfen HBr hinzu und impft unter stetem Reiben. Wenn sich eine geringe CO_2-Entwicklung beobachten läßt, wird sofort in einer Eiskochsalzmischung stark gekühlt, sonst tritt totale Verschmierung ein. Nach 15—20 Minuten gibt man etwas Äther hinzu, saugt ab und wäscht mit Äther. Bei längerem Stehen oder Erwärmen tritt meistens Verschmierung ein. Ausbeute bis 2,5 g. Schmelzp. 224° (CO_2-Entwicklung). Feine, spitzige, gelbe Nadeln.

Wenn man das Methen unter schwachem Erwärmen schnell aus Eisessig umkrystallisiert, so kann man vermeiden, daß CO_2 abgespalten wird. Wie die Analyse zeigt, tritt jedoch immer teilweise Decarboxylierung ein; wenn man zweimal aus kochendem Eisessig umkrystallisiert, so wird das Methen vollständig decarboxyliert; Schmelzp. 197° (u. Zers.). Gelbe, rautenförmige Blättchen. Zur Analyse zweimal aus kochendem Eisessig krystallisiert und bei 80° konstant getrocknet.

3,995 mg Subst.: 8,170 mg CO_2, 2,365 mg H_2O.

$C_{17}H_{23}O_2N_2Br$ Ber. C 55,57 H 6,31 Gef. C 55,77 H 6,62.

Die freie Base des Methens erhält man mit Alkohol und NH_3. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Sie krystallisiert aus Alkohol in langen, glänzenden, ziegelroten Nadeln vom Schmelzp. 192°. Die Analyse stimmt auf ein Methen, das in α-Stellung eine Carboxylgruppe trägt; sonderbar dabei ist, daß trotz der Carboxylgruppe mit Ammoniak keine Salzbildung eintritt.

Zur Analyse zweimal aus Alkohol krystallisiert und bei 70° konstant getrocknet.

4,190 mg Subst.: 10,140 mg CO_2, 2,610 mg H_2O. — 1,665 mg Subst.: 0,126 ccm N (16°, 718 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_2$	Ber.	C 65,46	H 6,72	N 8,49
	Gef.	„ 66,00	„ 6,97	„ 8,44.

3,5,4'-Trimethyl-4,5'-dicarbäthoxy-3'-äthyl-pyrromethenbromhydrat.

Man reibt je 0,2 g 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol und 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol mit

Digitized by Google

wenig Eisessig zu einem Brei an und gibt 2—3 Tropfen HBr hinzu. Beim Reiben tritt sofort Abscheidung des hellgelben Methenbromhydrates ein; man fällt mit Äther und filtriert nach kurzem Stehen. Ausbeute: 0,4 g.

Aus Eisessig umkrystallisiert orangegelbe stumpfe Nadeln. Leicht löslich in heißem Eisessig. Schmelzpunkt 172° u. Zers.

Zur Analyse aus Eisessig-Äther krystallisiert und bei 80° konstant getrocknet.

4,672 mg Subst.: 9,415 mg CO_2, 2,590 mg H_2O. — 2,754 mg Subst.: 0,160 ccm N (16°, 719 mm). — 4,781 mg Subst.; 2,040 mg AgBr.

$C_{20}H_{27}O_4N_2Br$	Ber.	C 54,65	H 6,20	N 6,38	Br 18,20
	Gef.	„ 54,96	„ 6,20	„ 6,49	„ 18,16.

Die Verseifung der α-ständigen Carbäthoxygruppe zur Carbonsäure gelang nicht; man erhält immer nur Schmieren.

Bromierung des 3,5,4'-Trimethyl-4-carbäthoxy-3'-äthyl-5'-carbonsäure-pyrromethen-bromhydrats. (A.)

Man suspendiert 0,5 g des Methenbromhydrates mit 2 ccm Eisessig und gibt 2 ccm einer Lösung von 50 g Brom in 100 ccm Eisessig hinzu. Nach kurzer Zeit fällt in der Kälte ein Perbromid in goldglänzenden Krystallen aus; gelbe, federartig zusammengelagerte Nadeln. Beim Erwärmen am Wasserbad geht dieses wieder in Lösung unter CO_2-Entwicklung. Man läßt 15 Minuten in kochendem Wasserbad, dann noch 10—12 Stunden stehen, saugt ab und fällt die Mutterlauge mit Äther. Ausbeute 0,6 g. Schmelzp. 225—230° (ab 165° Dunkelfärbung).

Aus der Analyse ist zu ersehen, daß es nicht gelingt, ein Atom Brom in das Methen einzuführen. Man erhält bei der Bromierung immer Gemische von unbromiertem Methen mit Perbromid.

Die gefundenen Bromwerte liegen zwischen 24 und 26 Proc. Brom (berechnet für 1 Br 18,06 Proc., für 2 Br 32,62 Proc.).

Vorversuche zur Synthese des Rhodoporphyrins 15.

1. Man mischt je 0,5 g des bromierten 3,5,4'-Trimethyl-4-carbäthoxy-3'-äthyl-5'-carbonsäure-pyrromethen-bromhydrates und 3,5,3'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-pyrromethen-bromhydrates mit 2 g Bernsteinsäure und erhitzt das Gemisch im Reagensglas schnell zum Schmelzen; nach 30 Sekunden in kaltes Wasser tauchen und die Schmelze nach der gewöhnlichen Methode fraktionieren. Man erhält dabei meistens gar kein Rhodoporphyrin. Manchmal läßt sich das Spektrum des Rhodoporphyrins erkennen, die Ausbeute bleibt aber immer ganz minimal.

2. Man erhitzt wieder je 0,5 g der beiden Methene mit einem Gemisch von 1 g Brenzweinsäure und 1 g Kaliumsuccinat während

Digitized by Google

20 Minuten auf 170—180° und arbeitet die Schmelze wieder durch Fraktionieren auf. Man erhält so regelmäßig etwas Rhodoporphyrin; doch ist auch hier die Ausbeute immer sehr minimal.

3. Man erhitzt die beiden Methene im Bombenrohr mit etwas Bernsteinsäure und wenig abs. Äthylalkohol 2 Stunden auf 175°. Man erhält wieder Rhodoporphyrin, jedoch in einer sehr geringen Ausbeute.

Bei allen Schmelzversuchen entsteht nebenher ziemlich viel Mesoporphyrin, das wegen seiner niedrigen HCl-Zahl sehr leicht abzutrennen ist.

Rhodoporphyrin 15.

Als beste Methode zur Darstellung des Rhodoporphyrins hat sich folgende bewährt:

Man bromiert dazu das 3,5,3′-Trimethyl-4-äthyl-4′-propionsäure-pyrromethenbromhydrat mit 2 Mol Brom bei 50—60° und schmilzt davon je 0,5 g mit 0,5 g des bromierten 3,5,4′-Trimethyl-4-carbäthoxy-3′-äthyl-5′-carbonsäure-methenbromhydrates mit 2 g Bernsteinsäure im Reagensglas über freier Flamme schnell zusammen; nach 30 Sekunden taucht man in kaltes Wasser und bringt das ausgeflockte und abfiltrierte Porphyrin mit Pyridin in Lösung. Durch sorgfältiges Fraktionieren kann man dann in geringer Menge das Rhodoporphyrin isolieren neben sehr viel Mesoporphyrin V und wenig eines basischen Porphyrins. Man erhält so aus 20 g Methengemisch etwa 10—12 mg Rhodoporphyrin.

Das nebenher entstandene Mesoporphyrin wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt seines Esters charakterisiert (274°); es erwies sich als Mesoporphyrin V.

Der Rhodoporphyrin-monoäthylester wurde zur Analyse aus Äther krystallisiert, mit Pyridin-KOH verseift und nach erneutem Fraktionieren mit Diazomethan verestert. Man schüttelt die Ätherlösung mit sehr verdünnter NaOH zur Entfernung von etwas unverestertem Porphyrin, dampft den Äther zum größten Teil ab und erhält dann den *Rhodoporphyrin-dimethylester* in breiten, abgeschrägten Nadeln (Fig. 1).

5,130 mg Subst.: 13,520 mg CO_2, 3,145 mg H_2O (0,035 mg Asche).
$C_{34}H_{38}N_4O_4$ Ber. C 72,04 H 6,76 Gef. C 72,37 H 6,91.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt liegt bei 264° (korr.) und gab beim Mischschmelzpunkt mit dem analytischen Rhodo-ester keine Depression.

Das Spektrum des freien Porphyrins sowie des Dimethylesters war vollkommen identisch mit dem der entsprechenden analytischen Porphyrine. Beim Vergleich des Spektrums

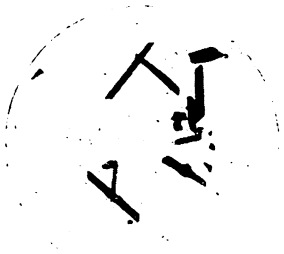


Fig. 1.

Fig. 2.

vom freien Porphyrin mit dem des Dimethylesters ergab sich eine kleine Differenz; doch konnte diese auch beim analytischen Porphyrin festgestellt werden.

Zum Vergleich mit dem analytischen Rhodoporphyrin wurde noch das *Kupfersalz* des synthetischen Rhodoporphyrins dargestellt; die Spektren der beiden Cu-Komplexsalze (Dimethylester) waren vollkommen identisch.

Spektrum des freien Rhodoporphyrins 15.

1. in Pyridin-Äther: I. $\underbrace{638{,}1—631{,}3}_{634{,}7}$ ... 623,6; II. schwach, etwa 602,0; III. $\underbrace{592{,}0—572{,}0}_{582{,}0}$, Aufhellung bei 578,3; IV. $\underbrace{553{,}0—533{,}2}_{543{,}1}$ ... 529,5; V. $\underbrace{520{,}9—489{,}9}_{505{,}4}$, E.-Abs. 434.

Reihenfolge der Intensität: IV, V, III; I; (II).

2. in 5-proc. HCl: I. $\underbrace{610{,}4—600{,}0}_{605{,}2}$ ... 593; II. sehr schwach 582,5; III. 570 ... $\underbrace{565{,}3—551{,}5}_{558{,}4}$ ... 541,7.

Reihenfolge der Intensität: III, I; (II).

Spektrum des Rhodoporphyrin 15-dimethylesters.

Digitized by Google

1. in Pyridin-Äther: I. 635,4; II. (schwach) 602,4; III. 582,2, maximale Aufhellung: 579,0; IV. 545,5; V. $\underbrace{520{,}0—495{,}5}_{507{,}7}$ ... 489,0.

E.-Abs. 441.

2. in 5-proc. HCl: identisch mit dem des freien Porphyrins.

Das Ester-Spektrum ist also etwas nach Rot verschoben; beim Projizieren der Spektren übereinander sieht man die Differenz am besten beim ersten Streifen; die anderen sind alle durch ihre Vor- und Nachschatten weniger scharf begrenzt und daher die kleinen Unterschiede auch weniger deutlich.

Überführung des Rhodoporphyrins in Pyrroporphyrin.

Man schmilzt einige Milligramm des synthetischen Rhodoporphyrins mit wenig Resorcin im Ölbad bei 210°, löst die erkaltete Schmelze in Pyridin und fraktioniert die entstandenen Porphyrine; man erhält dabei in der Hauptsache ein Pyrroporphyrin, das in seinem Spektrum mit dem analytischen Pyrroporphyrin vollkommen identisch ist.

2. Synthese des Rhodoporphyrins 15.

4, 5, 4'-Trimethyl-3-carbäthoxy-3'-propionsäure-5'-carbonsäure-pyrromethen-bromhydrat (C).

Man löst je 0,2 g 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-formyl-pyrrol und 3-Methyl-4-propionsäurepyrrol-2-carbonsäure in wenig Eisessig, gibt etwas HBr hinzu und läßt 6—8 Stunden stehen. Das Methenbromhydrat bildet ein grünes Krystallpulver. Aus Eisessig umkrystallisiert grünglänzende schief abgeschnittene Stäbchen. Ausbeute: 0,3 g.

Zur Analyse zweimal aus Eisessig krystallisiert; dabei tritt Decarboxylierung in der α-Stellung ein. Konstant getrocknet über P_2O_5 bei 80°; Schmelzp. 192—193° (u. Zers.).

5,627 mg Subst.: 10,795 mg CO_2, 2,800 mg H_2O. — 2,800 mg Subst.: 0,101 ccm N (16°, 720 mm). — 5,067 mg Subst.: 2,180 mg AgBr.

$C_{18}H_{23}O_4N_2Br$	Ber.	C 52,54	H 5,63	N 6,82	Br 19,44
	Gef.	„ 52,32	„ 5,57	„ 6,43	„ 18,31.

Bromierung des 4, 5, 4'-Trimethyl-3-carbäthoxy-3'-propionsäure-5'-carbonsäure-pyrromethen-bromhydrates.

Man übergießt 0,5 g des Methenbromhydrates mit wenig Eisessig und gibt 0,5 g Brom hinzu, erwärmt 15—20 Minuten im kochenden

Digitized by Google

Wasserbad (CO_2-Abspaltung) und läßt dann mehrere Stunden stehen. Dabei scheidet sich das bromierte Methen in verfilzten hellroten Nadeln ab. Ausbeute: 0,45—0,50 g. Das Methen färbt sich gegen 225° dunkel und zersetzt sich langsam ohne zu schmelzen.

Beim Umkrystallisieren aus Aceton erhält man starken Geruch nach Bromaceton, es liegt also ein Perbromid vor. Zur Analyse wurde das Perbromid zweimal aus Eisessig krystallisiert und bei 80° konstant getrocknet.

4,363 mg Subst.: 7,040 mg CO_2, 1,795 mg H_2O. — 3,020 mg Subst.: 0,154 ccm N (15°, 726 mm). — 6,623 mg Subst.: 5,440 mg AgBr.

$C_{18}H_{23}O_4N_2Br_2$	Ber.	C 44,00	H 4,72	N 5,72	Br 32,53
	Gef.	„ 44,01	„ 4,60	„ 5,77	„ 34,95.

Rhodoporphyrin 15.

Man mischt 1 g des bromierten 4,5,4′-Trimethyl-3-carbäthoxy-3′-propionsäure-5′-carbonsäure-pyrromethenbromhydrates mit 1 g des Methens aus bromiertem Hämopyrrol(D) und 2 g Brenzweinsäure, gibt dazu in einem Reagensglas 3 ccm absoluten Äthylalkohol und erhitzt das Ganze eine Stunde im Bombenrohr auf 180—190°. Man kühlt ab, löst die Schmelze in Pyridin und fraktioniert mit Äther-Salzsäure. Die Ausbeute ist sehr gering.

Der Mischschmelzpunkt des aus dem Rohporphyrin dargestellten Dimethylesters gab mit analytischem Produkt keine Depression. Auch die Spektren beim Projizieren übereinander waren vollkommen identisch. Leider reichte das erhaltene Material nicht für eine Analyse aus.

Bei dieser Synthese erhält man nebenher eine große Menge von Ätioporphyrin.

Synthesen von Pyrro-porphyrin 15.

3-Äthyl-4,3′,5′-trimethyl-5-carbonsäure-pyrromethen-bromhydrat (J).

2 g 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol werden mit 1 g 2,4-Dimethylpyrrol in 2 ccm Eisessig innig verrieben. Darauf stellt man in Eiswasser und gibt, bevor die Mischung durch das Gefrieren des Eisessigs erstarrt, rasch 1,5 ccm in Kältemischung vorgekühlte 48-proc. Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach kurzem Reiben muß das

Digitized by Google

Methenbromhydrat fast augenblicklich zum Vorschein kommen, was sich am sichersten durch Impfen erreichen läßt. Man läuft sonst Gefahr, daß eine stürmische Decarboxylierung einsetzt. Es ließ sich in keinem Falle mehr ein krystallisiertes Methen abscheiden, wenn CO_2-Entwicklung in stärkerem Maße aufgetreten war. Wenn das Methenbromhydrat auskrystallisiert ist, stellt man das Reaktionsgemisch noch 5—10 Minuten in Kältemischung und filtriert dann so rasch wie möglich auf einer bereitstehenden Nutsche ab. Man wäscht nach dem Abpressen mit etwas Eisessig und dann mit Äther nach. Das Methenbromhydrat wird im Exsiccator getrocknet und soll, da es nicht haltbar ist, möglichst bald weiter verarbeitet werden. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, zumal der Körper allen Versuchen, ihn durch Umkrystallisieren zu reinigen, trotzte, war es schwer, gut stimmende Analysen zu erhalten. Das Methenbromhydrat bildet wetzsteinförmige hellrote Krystalle, die sich bei 115° schwarz färben und bei 120° zersetzen. Ausbeute 2,5—3 g Bromhydrat.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrfach gut mit Eisessig aufgeschwemmt, abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei 20° im Vakuum konstant getrocknet.

4,876 mg Subst.: 9,280 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 2,643 mg Subst.: 0,190 ccm N (19°, 728 mm). — 6,990 mg Subst.: 4,020 mg AgBr.

$C_{15}H_{19}N_2O_2Br$	Ber. C 53,12	H 5,61	N 8,24	Br 23,62
	Gef. „ 51,91	„ 5,71	„ 8,05	„ 24,47.

3-Äthyl-4,3',5'-trimethyl-5-brompyrromethen-bromhydrat.

2 g Methenbromhydrat werden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm einer Bromeisessiglösung, enthaltend 50 g Brom in 100 ccm, auf dem siedenden Wasserbade bromiert. Der Bromkörper krystallisiert nach dem Erkalten alsbald aus. Nach 2—3 stündigem Stehen wird abgenutscht, mit Eisessig und mit Äther gewaschen. Der Körper wurde durch dreifaches Umkrystallisieren aus Eisessig zur Analyse gereinigt und bei 45° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Rote prismatische Nadeln, die sich bei 135° schwarz färben, bis 270° jedoch nicht schmelzen. Ausbeute 2 g.

0,1306 g Subst.: 0,1299 g AgBr. — 2,125 mg Subst.: 0,137 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{14}H_{16}N_2Br_2$	Ber. N 7,46	Br 42,79	Gef. N 7,27	Br 42,35.

Digitized by Google

3,5,3'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-pyrromethen-bromhydrat (H).[1])

6 g Kryptopyrrolaldehyd und 5 g Opsopyrrolcarbonsäure werden mit 7 ccm Alkohol angerührt und unter Eiskühlung mit 6 ccm 48-proc. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach einigem Reiben krystallisiert das Methenbromhydrat aus. Man läßt 1 Stunde in Eis stehen, saugt ab, wäscht mit wenig 60-proc. Alkohol und mit Äther nach. Ausbeute 9 g Methenbromhydrat, sie hängt jedoch sehr stark von der Qualität der Opsopyrrolcarbonsäure ab. Aus Eisessig umkrystallisiert, orangefarbene, wetzsteinförmige Krystalle, die bei 200° dunkel werden und sich bei 214° zersetzen.

3,5,3'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-5'-brom-pyrromethen-bromhydrat.[1])

5 g Methenbromhydrat werden mit 2 ccm Eisessig angerührt, mit 5 ccm Bromeisessiglösung, enthaltend 50 g Brom in 100 ccm, versetzt und auf dem siedenden Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung bromiert. Nach 2 Stunden wird abgesaugt und mit Eisessig-Äther gewaschen. Der Körper wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig analysenrein erhalten und bei 45° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hell orangefarbene Nadeln aus Eisessig, die bei 224° u. Zers. schmelzen.

5,399 mg Subst.: 9,010 mg CO_2, 2,505 mg H_2O. — 2,781 mg Subst.: 0,150 ccm N (15°, 720 mm).

$C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$	Ber.	C 45,78	H 4,94	N 6,30
	Gef.	„ 45,51	„ 5,19	„ 6,06.

1. Synthese von Pyrroporphyrin 15.

0,3 g 3-Äthyl-3',5',4-trimethyl-5-brompyrromethenbromhydrat und 0,4 g 3,5,3'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-5'-brompyrromethen-bromhydrat werden innig miteinander verrieben und in eine auf 130° erhitzte Schmelze von 1 g Brenzweinsäure und 0,3 g Bernsteinsäure eingetragen. Man erhitzt dann 15 Minuten auf 145—150° und zum Schluß noch kurze Zeit bis auf etwa 170°. Die erkaltete Schmelze wird mit Pyridin ausgekocht, bis sich alles gelöst hat. Die Pyridinlösung gießt man nach dem Erkalten in überschüssige

[1]) H. Fischer u. Lamatsch, A. 466, 175 (1929).

Digitized by Google

15-proc. HCl und filtriert sofort ab, da sonst leicht unlösliches Porphyrinchlorhydrat ausfällt. Der Filterrückstand wird mit Eisessig ausgekocht, um alles Porphyrin herauszulösen. Die Eisessiglösung gießt man ebenfalls in überschüssige Salzsäure, filtriert wieder vom Ausgeflockten ab und wiederholt dieses Verfahren, bis nur noch wenig Porphyrin in die Salzsäure geht. Die salzsauren Filtrate werden vereinigt und mit 10-proc. NaOH so stark alkalisch gemacht, daß alles Porphyrin ausflockt. Das ausgeflockte Porphyrin wird abfiltriert, in Pyridin gelöst und in viel Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit $^1/_2$-proc. HCl zwecks Entfernung des Pyridins gewaschen. Das Pyridin ist ausgewaschen, sobald Porphyrin mit in die Salzsäure geht. Man wäscht den Äther dann gut mit destilliertem Wasser, bis dasselbe vollkommen ungefärbt abläuft. Zunächst wird jetzt das Mesoporphyrin V mit ganz verdünntem Ammoniak (2—3 Tropfen 10-proc. Ammoniak auf 1—$1^1/_2$ Liter Wasser) ausgewaschen, bis die ammoniakalische Flüssigkeit farblos abläuft. Daraufhin werden Pyrro- und Brompyrroporphyrin durch Ausschütteln des Äthers mit 10-proc. NaOH ausgeflockt und somit vom Ätioporphyrin getrennt. Das ausgeflockte Pyrro- bzw. Brompyrroporphyrin wird in 15-proc. HCl gelöst und mit NaOH wieder in Äther getrieben, worauf man die letzten Reste des Mesoporphyrins V wie vorhin beschrieben, mit wäßrigem Ammoniak auszieht und durch anschließendes, nochmaliges Ausflocken mit Natronlauge völlig vom Atioporphyrin trennt. Man löst die ausgeflockten Pyrroporphyrine nochmals in 15-proc. HCl, treibt mit Natronlauge in Ather und holt das Pyrroporphyrin mit 2-proc. HCl und anschließend das Brompyrroporphyrin mit 10-proc. HCl aus dem Äther. Man treibt das Pyrro- und ebenso das Brompyrroporphyrin gesondert wieder in Äther, dampft den Äther bis auf ein kleines Volumen ein und läßt die Porphyrine auskrystallisieren. Das Verhältnis von Pyrro- zu Brompyrroporphyrin läßt sich weitgehend durch die Temperatur der Brenzweinsäureschmelze variieren. Bei der angegebenen Temperatur entsteht vorwiegend *Pyrroporphyrin.* Geht man jedoch nicht über 150° hinaus und läßt man den

Digitized by Google

Bernsteinsäurezusatz weg, so erhält man vor allen Dingen *Brom-pyrroporphyrin.*

Das aus dem Äther auskrystallisierte Pyrroporphyrin wurde zur Analyse zweimal aus Chloroform–Methylalkohol und anschließend noch zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert (vgl. Fig. 2, S. 132). Getrocknet wurde im Vakuum bei 140° bis zur Gewichtskonstanz. Die Salzsäurezahl ist 1,3. Es krystallisiert aus Äther in gerade abgeschnittenen Prismen.

4,688 mg Subst.: 12,86 mg CO_2, 2,73 mg H_2O. — 5,316 mg Subst.: 14,60 mg CO_2, 3,19 mg H_2O. — 3,247 mg Subst.: 0,341 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 74,81	„ 6,52	
		74,90	6,71	„ 11,48.

Das synthetisch gewonnene Material wurde in Pyridin-Äther gelöst und mit einer Vergleichslösung von analytischem Pyrroporphyrin übereinanderprojiziert. Die Spektra waren völlig identisch.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{624{,}8—621{,}4}_{623{,}1}$; II. ganz schwach 612,8; III. schwach 597,3;

IV. $\underbrace{582{,}3—574{,}0}_{578{,}1}$ und $\underbrace{570{,}1—566{,}5}_{568{,}3}$; V. 531,2 ... $\underbrace{527{,}3—524{,}3}_{525{,}8}$ ... 520,3;

VI. 505,2 ... I. Maximum 498,5, II. Maximum 492,7, III. Maximum 487,4 ... 480,9; E.-Abs. 427,3.

Reihenfolge der Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Spektrum in 10-proc. HCl:

I. $\underbrace{595{,}6—588{,}2}_{591{,}9}$; II. $\underbrace{557{,}2—539{,}2}_{548{,}2}$; E.-Abs. 429,0.

Kupfersalz. Dieses wurde durch Versetzen einer Lösung des Porphyrins in Eisessig mit in Eisessig gelöstem Kupferacetat und kurzes Erwärmen des Gemisches erhalten.

Rote Nadeln, die bei 75° zur Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

4,895 mg Subst.: 11,895 mg CO_2, 2,580 mg H_2O, 0,675 mg CuO. — 2,845 mg Subst.: 0,254 ccm N (20°, 719 mm).

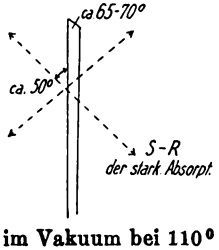
$C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$	Ber.	C 66,92	H 5,80	N 10,08	Cu 11,44
	Gef.	„ 66,27	„ 5,90	„ 9,95	„ 11,02.

Methylester. Er wurde durch $^1/_2$ stündige Einwirkung von methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure in der Siede-

Digitized by Google

hitze erhalten. Nach dem Erkalten wird mit Eiswasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit verdünntem Alkali und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Ester wurde aus Chloroform–Methylalkohol, Pyridin–Methylalkohol und zum Schluß aus Pyridin–Aceton–Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 241° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Material ergab keine Depression.

Herr Professor Steinmetz, der die Messung der Krystalle durchführte, schreibt folgendes: „Synthetischer Pyrroporphyrin-methylester: Lange, meist spitz auskeilende Nadeln, manchmal ist an breiteren Exemplaren eine schief liegende Endkante vorhanden; deren ebener Winkel ist nur angenähert anzugeben, da die langen Begrenzungskanten nicht parallel und die schiefe Endigung nicht sehr gut ausgebildet ist. Die Schwingungsrichtung der starken Absorption ist etwa 50° gegen die Prismenkanten geneigt, gegen die schiefe Endigung unter einem kleinen Winkel, d. h. nähert sich dem Parallelismus damit. Analytischer Pyrroporphyrin-methylester damit sicherlich identisch."



Zur Analyse wurde im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,941 mg Subst.[1]): 10,88 mg CO_2, 2,41 mg H_2O. — 3,661 mg Subst.:[1]) 10,08 mg CO_2, 2,23 mg H_2O. — 2,916 mg Subst.: 0,307 ccm N (20°, 708 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,29, 75,09	„ 6,84, 6,82	„ 11,42.

Kupfersalz des Esters. Es wurde durch Versetzen des in Eisessig gelösten Methylesters mit Kupferacetat-Eisessiglösung in der üblichen Weise erhalten. Rote Nädelchen, Schmelzp. 231°. Zur Analyse wurde bei 90° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5,070 mg Subst.: 0,717 mg CuO.

$C_{32}H_{34}N_4O_2Cu$ Ber. Cu 11,16 Gef. Cu 11,30.

[1]) Für Durchführung dieser Analysen sind wir Herrn Dr. Soltys, Graz, zu Dank verpflichtet.

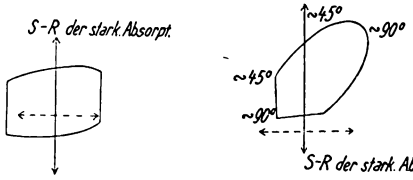
Digitized by Google

Brom-pyrroporphyrin 15.

Das bei der Porphyrinschmelze erhaltene Brompyrroporphyrin wurde aus Pyridin–Methylalkohol zweimal umkrystallisiert, bei 150° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Analyse gebracht. Salzsäurezahl ist 7,5.

Herr Professor Steinmetz hat auch hier das analytische und synthetische Brompyrroporphyrin vermessen und äußert sich dazu folgendermaßen:

„*Synthetisches Brom-pyrroporphyrin*: Wetzsteinförmige Täfelchen, an denen nur kleine Kantenstücke durch gerade Linien gebildet sind. Die übrige Begrenzung ist kurvenartig gebildet. Dem geraden Anteil parallel geht die Schwingungsrichtung der starken Absorption."



„*Analytisches Brom-pyrroporphyrin*: Bildet zum Teil etwas besser ausgebildete Kryställchen. Länglich gestreckte Sechsecke, bei denen die längeren Kanten mit den kürzeren jeweils einen ebenen Winkel von etwa 45°, die kürzeren untereinander von 90° bilden. Der einen der kürzeren Kanten geht die Schwingungsrichtung der starken Absorption wenigstens sehr angenähert parallel. Die Rechtwinkligkeit dürfte aber auf einer Pseudosymmetrie beruhen, d. h. die Krystalle sind wohl nicht höher symmetrisch als monoklin. Eine Identität mit dem synthetischen Brom-pyrroporphyrin ist nicht ausgeschlossen, da auch eine große Anzahl von Krystallen mit abgerundeten Kanten vorhanden sind wie bei jenen, die eben nur eine schlechter entwickelte Ausbildungsform der sechsseitigen Täfelchen darstellten."

4,880 mg Subst.: 11,610 mg CO_2, 2,590 mg H_2O. — 3,658 mg Subst.: 1,230 mg AgBr. — 3,453 mg Subst.: 0,304 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br$ Ber. C 64,96 H 5,79 Br 13,90 N 9,75
Gef. „ 64,88 „ 5,94 „ 14,31 „ 9,93.

Spektrum in Pyridin–Äther: I. $\underbrace{624{,}0—620{,}9}_{622{,}4}$; II. $\underbrace{(597{,}5—594{,}8)}_{596{,}1}$;
III. 582,2 ... $\underbrace{570{,}0—566{,}7}_{568{,}4}$; IV. $\underbrace{541{,}4—526{,}4}_{533{,}9}$; V. $\underbrace{513{,}1—485{,}0}_{499{,}9}$;
E. Abs. ... 439.

Reihenfolge der Intensität: IV, V, III, I, II.

Brom-pyrroporphyrin-Kupfersalz. Eine Lösung von Brompyrroporphyrin in Pyridin wird mit einer heißen Lösung von Kupferacetat

Digitized by Google

in Eisessig versetzt. Das Kupfersalz krystallisiert in roten Nädelchen aus. Zur Analyse wird bei 80° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

4,282 mg Subst.: 9,200 mg CO_2, 1,890 mg H_2O. — 3,115 mg Subst.: 0,243 ccm N (18°, 722 mm) — 6,332 mg Subst.: 1,88 mg AgBr.

$C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 58,62	H 4,88	N 8,83	Br 12,61
	Gef.	„ 58,60	„ 4,93	„ 8,70	„ 12,65.

Methylester. Brom-pyrroporphyrin wurde in der üblichen Weise mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff in der Siedehitze verestert. Der Ester wurde mehrfach aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert. Seine Salzsäurezahl ist 9. Der Schmelzpunkt beträgt 261°. Bei 90° wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Identifizierung wurde ein analytisches Vergleichspräparat durch Bromierung von analytischem Pyrroporphyrin in Eisessig mit überschüssigem Brom in der Siedehitze dargestellt. Nach der Bromierung wird der Eisessig abgegossen, das bromierte Produkt 12 Stunden mit Aceton, dem man etwas Wasser zugesetzt hat, stehen gelassen und über Äther-Salzsäure gereinigt. Das so gewonnene analytische Brompyrroporphyrin wurde mit methylalkoholischer HCl verestert, der Ester wiederholt aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert, bis er den Schmelzp. 261° (korr.) zeigte. Getrocknet wurde bei 100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz.

4,293 mg Subst.: 10,285 mg CO_2, 2,370 mg H_2O. — 2,685 mg Subst.: 0,225 ccm N (20°, 709 mm). — 4,006 mg Subst.: 1,28 mg AgBr.

$C_{33}H_{35}O_2N_4Br$	Ber.	C 65,40	H 5,98	N 9,54	Br 13,61
	Gef.	„ 65,34	„ 6,18	„ 9,23	„ 13,61.

Der Mischschmelzpunkt mit diesem analytischen Brompyrroporphyrin-methylester zeigte keine Depression.

4,470 mg Subst.: 10,665 mg CO_2, 2,370 mg H_2O. — 5,788 mg Subst.: 1,780 mg AgBr. — 2,215 mg Subst.: 0,186 ccm N (21°, 721 mm).

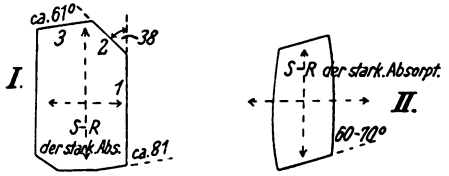
$C_{33}H_{35}O_2N_4Br$	Ber.	C 65,40	H 5,98	N 9,54	Br 13,61
	Gef.	„ 65,07	„ 5,93	„ 9,25	„ 13,75.

Herr Professor Steinmetz, der synthetischen und analytischen Brom-pyrroporphyrin-methylester krystallographisch untersucht hat, sagt folgendes aus:

„*Synthetischer Brom-pyrroporphyrin-methylester I:* Kleine sechsseitige Täfelchen von folgender Begrenzung: Die Begrenzungslinien 1 und 2 sind scharf und gerade ausgebildet, 3 ist nach außen etwas gewölbt, daher ist nur der ebene Winkel zwischen 1 und 2 einigermaßen sicher anzugeben. Die Schwingungsrichtung der starken Absorption ist praktisch mit 1 parallel.

Digitized by Google

Analytischer Brompyrroporphyrin-methylester II: Länglich gestreckte, rautenförmige Täfelchen, die längeren Begrenzungskanten sind stets etwas nach außen gewölbt, die kürzere ist meistens scharf ausgebildet, der ebene Winkel nur angenähert anzugeben. Die Schwingungsrichtung der starken Absorption ist den gewölbten langen Kanten nahezu parallel. Eine Identität von den beiden Krystallen ist fraglich, nach dem vorliegenden Befund jedenfalls nicht erwiesen."



Kupfersalz des Brompyrroporphyrinesters. Es wurde in der üblichen Weise durch Zugabe einer Kupferacetat–Eisessiglösung zu einer Lösung des Esters in Pyridin dargestellt. Es krystallisiert in roten Nädelchen vom Schmelzp. 229°. Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

4,642 mg Subst.: 10,060 mg CO_2, 2,275 mg H_2O. — 3,170 mg Subst.: 0,238 ccm N (18°, 727 mm). — 4,853 mg Subst.: 1,390 mg AgBr.

$C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 59,19	H 5,13	N 8,63	Br 12,32
	Gef.	„ 59,11	„ 5,48	„ 8,62	„ 12,19.

Entbromung des Brompyrroporphyrins 15.

0,1 g Brompyrroporphyrin wird unter Rückflußkühlung in 10 ccm 10-proc. frischem farblosem alkoholischem Kali gelöst. Nachdem sich alles gelöst hat, werden 20 ccm Sprit zugesetzt. Man erhitzt nun mit 3 g Palladium–Calciumcarbonat nach M. Busch[1]) und 1 ccm Hydrazinhydrat $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung enthält das Porphyrin. Der Katalysator, der noch viel Porphyrin enthält, wird nochmals mit alkoholischem Kali und Hydrazinhydrat erhitzt. Das Pyrroporphyrin wird aus den vereinigten Filtraten durch Äther–Salzsäurefraktionieren rein gewonnen. Nach dem Verestern zeigte das Porphyrin den Schmelzp. 239°. Mischschmelzpunkt mit analytischem Material ergab keine Depression.

[1]) Z. Ang. 1925, S. 521.

Digitized by Google

2. Synthese von Pyrroporphyrin 15.

3-Brom-4,4',5'-trimethyl-5-carbonsäure-3'-propionsäure-pyrromethenbromhydrat.

Man verreibt 1 g 2-Carbonsäure-3-methyl-4-brom-5-formylpyrrol innig mit 0,72 g Hämopyrrolcarbonsäure, rührt mit ein paar Tropfen Eisessig zu einem dicken Brei an und gibt unter ständigem Verrühren 1 ccm 48-proc. HBr hinzu. Das Methenbromhydrat krystallisiert alsbald aus. Es läßt sich wegen seiner Zersetzlichkeit nur sehr schlecht aus Eisessig umkrystallisieren. Es krystallisiert in gelben, bisweilen auch in roten Nadeln, die sich bei 170° schwarz färben und ab 230° zersetzen.

Zur Analyse wurde der Körper wiederholt mit sehr viel Eisessig aufgeschlämmt, abfiltriert und bei 40° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,2—1,4 g Methenbromhydrat.

4,378 mg Subst.: 6,685 mg CO_2, 1,660 mg H_2O. — 4,281 mg Subst.: 0,255 ccm N (18°, 712 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4Br_2$	Ber.	C 41,52	H 3,92	N 6,09
	Gef.	„ 41,64	„ 4,24	„ 6,54.

3,5-Dibrom-4,4',5'-trimethyl-3'-propionsäure-pyrromethenbromhydrat.

1 g 3-Brom-4,4',5'-trimethyl-5-carbonsäure-3'-propionsäure-pyrromethenbromhydrat wurden mit 2 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 1 ccm einer Brom-eisessiglösung, enthaltend 50 g Brom in 100 ccm, versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbad bei 40—50° bis zum Nachlassen der Bromwasserstoffentwicklung bromiert. Zur Analyse wurde der Dibromkörper aus Eisessig umkrystallisiert und bei 50° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er krystallisiert in rautenförmigen Täfelchen, die sich bei 205° schwarz färben, aber bis 270° nicht schmelzen.

4,220 mg Subst.: 5,480 mg CO_2, 1,400 mg H_2O. — 7,573 mg Subst.: 8,500 mg AgBr. — 3,255 mg Subst.: 0,167 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{15}H_{17}N_2O_2Br_3$	Ber.	C 36,15	H 3,42	N 5,63	Br 48,35
	Gef.	„ 35,42	„ 3,71	„ 5,78	„ 47,77.

Digitized by Google

Pyrroporphyrin 15.

Ein inniges Gemisch von 0,25 g 3-Brom-4,4',5'-trimethyl-5-carbonsäure-3'-propionsäure-pyrro-methenbromhydrat und 0,3 g gebromtem, in Chloroform leicht löslichem Krypto-pyrrolmethen (3,4'-Diäthyl-4,3'-dimethyl-5-brom-5'-brom-methyl-pyrromethenbromhydrat) wird auf einmal in eine 130° warme Schmelze von 1 g Brenzweinsäure eingetragen. Im Verlaufe von etwa 15 Minuten erhitzt man langsam auf 150° und zum Schluß noch 1—2 Minuten auf 170°. Die Schmelze wird nach dem Erkalten durch Auskochen mit Pyridin in Lösung gebracht, die Pyridinlösung wird in 15-proc. überschüssige HCl gegossen, die möglichst bald vom ausgeschiedenen Methen durch Abfiltrieren befreit wird. Der Filterrückstand enthält nur noch wenig Porphyrin, wird getrocknet, in Pyridin nochmals gelöst und nochmals mit 15-proc. HCl behandelt. Aus den vereinigten salzsauren Filtraten wird das Gesamtporphyrin ausgeflockt, indem man mit NaOH stark alkalisch macht. Dann filtriert man ab, löst den Filterrückstand in wenig Pyridin, schüttelt die Pyridinlösung mit viel Äther, befreit durch Äther–Salzsäure-fraktionieren von Verunreinigungen und flockt aus der gereinigten ätherischen Porphyrinlösung das Pyrro- und Brompyrroporphyrin mit 10-proc. NaOH aus, während das Ätioporphyrin in Äther bleibt. Das ausgeflockte Pyrro- bzw. Brompyrro-porphyrin wird in HCl gelöst, in Äther getrieben, der Äther mit Wasser gewaschen und nochmals mit NaOH ausgeflockt. Das Porphyrin wird nun abermals in Salzsäure gelöst und wieder in Äther getrieben. Man prüft mit ganz verdünntem Ammoniak (2 Tropfen 10-proc. Ammoniak auf 1 Liter destilliertes Wasser) auf Mesoporphyrin. Es wurde jedoch niemals Mesoporphyrinbildung beobachtet. Das Pyrroporphyrin wird jetzt mit 2,5-proc. HCl durch wiederholtes Ausziehen des Äthers vom Brompyrroporphyrin abgetrennt. Pyrro- und Brompyrroporphyrin wurden dann nochmals gesondert über Äther–Salzsäure gereinigt und aus dem Äther durch Einengen krystallisiert erhalten. Die Ausbeute an Pyrro- und Brompyrro-porphyrin beträgt ins-

Digitized by Google

gesamt etwa 7 Proc.; es wurde vorwiegend Pyrroporphyrin erhalten.

Das aus dem Äther auskrystallisierte Pyrroporphyrin wurde einmal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 150° im Vakuum zur Analyse getrocknet. Es krystallisiert ebenfalls aus Äther in gerade abgeschnittenen Prismen. Die Salzsäurezahl ist 1,3. Dieses synthetisch gewonnene Produkt wurde in Pyridin–Äther gelöst und sowohl mit einer Vergleichslösung von analytischem Pyrroporphyrin als auch mit auf anderem Wege gewonnenem synthetischen Pyrroporphyrin 15 übereinander projiziert. Die Spektren waren völlig identisch.

5,182 mg Subst.: 14,280 mg CO_2, 3,235 mg H_2O. — 3,102 mg Subst.: 0,325 ccm N (18°, 710 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 75,16	„ 6,99	„ 11,48.

Methylester. Er wurde durch Verestern mit methylalkoholischer HCl in der üblichen Weise erhalten und krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in langen Nadeln. Da das auf diesem Wege gewonnene Pyrroporphyrin sehr rein war, zeigte er gleich den Schmelzp. 242° (korr.). Mischschmelzpunkt mit analytischem, sowie mit anderweitig synthetisiertem Pyrroporphyrin 15-ester ergab keine Depression.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

3,895 mg Subst.: 10,780 mg CO_2, 2,480 mg H_2O.[1]) — 3,560 mg Subst.: 9,850 mg CO_2, 2,200 mg H_2O.[1]) — 3,957 mg Subst.: 0,405 ccm N (18°, 709 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,48, 75,43	„ 7,13, 6,91	„ 11,20.

Brompyrro-porphyrin 15.

Es wurde sehr rein gewonnen über das in feinen, langen Nädelchen bei längerem Stehen der Lösung des Brompyrroporphyrins in HCl auskrystallisierende Chlor-

[1]) Für die Durchführung dieser Analysen sind wir Herrn Dr. Soltys, Graz, zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

hydrat. In Krystallform, Salzsäurezahl und spektroskopisch ist es mit dem auf anderem Wege gewonnenen Brompyrroporphyrin 15 völlig identisch.

Methylester. Der Ester wurde wie gewöhnlich durch Verestern des Brompyrroporphyrins mit methylalkoholischer HCl erhalten. Er zeigt dieselbe Krystallform wie anderweitig synthetisiertes Material. Schmelzp. 261° (korr.) aus Pyridin–Methylalkohol. Mischschmelzpunkt mit analytischem, sowie auf anderem Wege synthetisiertem Produkt ergab keine Depression.

Er wurde bei 100° im Vakuum zur Analyse gewichtskonstant getrocknet.

4,230 mg Subst.: 10,165 mg CO_2, 2,110 mg H_2O. — 2,916 mg Subst.: 0,253 ccm N (17°, 709 mm). — 7,783 mg Subst.: 2,440 mg AgBr.

$C_{32}H_{35}O_2N_4Br$	Ber.	C 65,40	H 5,98	N 9,54	Br 13,61
	Gef.	„ 65,54	„ 5,58	„ 9,52	„ 13,34.

Synthese von Pyrro-porphyrin 9.

3,5,3'-Trimethyl-4'-äthyl-pyrromethenbromhydrat (N).

1 g 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol werden mit 0,9 g Opsopyrrol und 3 ccm Sprit innig verrieben. Man gibt unter Kühlung $^1/_2$ ccm 48-proc. HBr hinzu; nach einigem Reiben krystallisiert das Methenbromhydrat aus. Es krystallisiert aus Eisessig in bronzefarbenen flachen Stäbchen, die sich bei 170° zersetzen. Es wurde bei 45° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

3,936 mg Subst.: 8,335 mg CO_2, 2,420 mg H_2O. — 3,325 mg Subst.: 0,280 ccm N (18°, 727 mm). — 8,798 mg Subst.: 5,515 mg AgBr.

$C_{14}H_{19}N_2Br$	Ber.	C 56,95	H 6,45	N 9,50	Br 27,10
	Gef.	„ 57,80	„ 6,88	„ 9,45	„ 26,68.

3,5,3'-Trimethyl-4,5'-dibrom-4'-äthyl-pyrromethenbromhydrat. 2 g des Bromhydrats von N werden mit 2 ccm Eisessig angerührt, und mit 4 ccm einer Brom–Eisessiglösung, enthaltend 50 g Brom in 100 ccm Eisessig, versetzt. Es wird bis zum Abklingen der Bromwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade in der Siedehitze bromiert. Zur Analyse wurde der Körper aus Eisessig und nachher aus Aceton

Digitized by Google

umkrystallisiert. Er krystallisiert in roten Nädelchen, die sich bei 225° unter Schwarzfärbung zersetzen.

4,910 mg Subst.: 6,660 mg CO_2, 1,535 mg H_2O. — 8,972 mg Subst.: 11,070 mg AgBr. — 5,280 mg Subst.: 0,294 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{14}H_{17}N_2Br_3$	Ber.	C 37,08	H 3,75	N 6,17	Br 53,00
	Gef.	„ 36,99	„ 3,50	„ 6,26	„ 52,51.

3-Äthyl-4,5,3'-trimethyl-4'-propionsäure-pyrromethenbromhydrat (O).

1 g Hämopyrrolaldehyd wird mit 1 g Opsopyrrolcarbonsäure innig verrieben, man gibt dann 2 ccm Sprit und unter Kühlung $^1/_2$ ccm 48-proc. Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach kurzem Reiben krystallisiert das Methenbromhydrat aus. Es krystallisiert aus Eisessig in roten Oktaedern, die sich bei 209° unter Schwarzfärbung zersetzen. Ausbeute: 1,5 g Methenbromhydrat, bei ganz reiner Opsosäure erhält man höhere Ausbeuten.[1])

3-Äthyl-4,5,3'-trimethyl-4'-propionsäure-5'-brom-pyrromethenbromhydrat.

1 g 3-Äthyl-4,5,3'-trimethyl-4'-propionsäurepyrromethenbromhydrat werden mit 2 ccm Eisessig und 2 ccm einer Bromeisessiglösung, enthaltend 50 g Br in 100 ccm, auf dem siedenden Wasserbad bis zum Nachlassen der Bromwasserstoffentwicklung bromiert. Der Bromkörper krystallisiert in guter Ausbeute in braungelben Stäbchen.[1])

Iso-pyrroporphyrin 9.

0,3 g 3,5,3'-Trimethyl-4,5'-dibrom-4'-äthyl-pyrromethenbromhydrat und 0,25 g 3-Äthyl-4,5,3'-Trimethyl-4'-propionsäure-5'-brom-pyrromethenbromhydrat werden innig miteinander verrieben und in eine auf 130° erhitzte Schmelze von 1 g Brenzweinsäure und 0,3 g Bernsteinsäure eingetragen. Man erhitzt im Verlaufe von 15 Minuten langsam auf 145 bis 150° und zum Schluß noch 1—2 Minuten auf etwa 170°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Pyridin in Lösung gebracht. Die Pyridinlösung gießt man nach dem Erkalten in überschüssige 15-proc. Salzsäure und filtriert sofort, um zu verhindern, daß unlösliches Porphyrinchlorhydrat ausfällt. Der Filterrückstand wird getrocknet und nochmals in Pyridin gelöst und wieder die Pyridinlösung

[1]) Näheres hierüber vgl. H. Fischer u. Lamatsch, A. 466, 177 (1928).

Digitized by Google

in 15-proc. Salzsäure gegossen. Man wiederholt dieses Verfahren, bis kein Porphyrin mehr in die salzsaure Lösung geht. Die salzsauren Filtrate werden vereinigt und mit 10-proc. NaOH so stark alkalisch gemacht, daß alles Porphyrin ausflockt. Das ausgeflockte Porphyrin wird abfiltriert, in möglichst wenig Pyridin gelöst und in viel Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit $^1/_2$-proc. HCl zwecks Entfernung des Pyridins gewaschen. Man wäscht den Äther dann gut mit destilliertem Wasser, bis dasselbe farblos abläuft. Darauf wird das Mesoporphyrin II mit ganz verdünntem Ammoniak (2—3 Tropfen von 10 Proc. auf 1 bis $1^1/_2$ Ltr. destilliertes Wasser) aus dem Äther herausgewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Daraufhin werden Pyrro- und Brompyrroporphyrin durch Ausschütteln des Äthers mit 10-proc. NaOH ausgeflockt und somit vom Ätioporphyrin getrennt. Das ausgeflockte Pyrro- bzw. Brompyrroporphyrin wird in 15-proc. HCl gelöst und mit NaOH wieder in Äther getrieben, woraufhin man die letzten Reste des Mesoporphyrins II wie oben angegeben mit wäßrigem Ammoniak auszieht und durch anschließendes nochmaliges Ausflocken mit NaOH völlig vom Ätioporphyrin trennt. Man löst die ausgeflockten Pyrroporphyrine nochmals in 15-proc. HCl, treibt mit NaOH in Äther, holt das Pyrroporphyrin mit 2-proc. HCl und anschließend das Brompyrroporphyrin mit 10-proc. HCl aus dem Äther. Man treibt Pyrro- und Brompyrroporphyrin gesondert wieder in Äther, engt den Äther auf ein kleines Volumen ein und läßt die Porphyrine auskrystallisieren. Die Ausbeute an Pyrro- und Brompyrroporphyrin ist schlecht, sie beträgt 2—3 Proc. der Theorie. Bei der Schmelze entsteht vorwiegend Pyrroporphyrin.

Das aus dem Äther auskrystallisierte Pyrroporphyrin 9 wurde zur Analyse einmal aus Chloroform–Methylalkohol und anschließend nochmals aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert. Getrocknet wurde im Vakuum bei 140° bis zur Gewichtskonstanz. Die Salzsäurezahl ist 1,3. Das freie Porphyrin krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in zusammengewachsenen kurzen Prismen.

Digitized by Google

4,818 mg Subst.: 13,220 mg CO_2, 3,160 mg H_2O. — 2,180 mg Subst.: 0,223 ccm N (14°, 726 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 74,83	„ 7,33	„ 11,62.

Das Präparat wurde in Pyridin–Äther gelöst und mit einer Vergleichslösung von analytischem Pyrroporphyrin übereinanderprojiziert. Die Spektren waren völlig identisch. Reihenfolge der Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Kupfersalz. Dieses wurde durch Versetzen einer Lösung des Porphyrins in Chloroform mit in Methylalkohol gelöstem Kupferacetat und kurzes Erwärmen des Gemisches erhalten. Rote Nadeln, die bei 75° zur Analyse im Vakuum gewichtskonstant getrocknet wurden.

5,070 mg Subst.: 0,717 mg CuO. — 3,075 mg Subst.: 0,283 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$	Ber.	Cu 11,44	N 10,08
	Gef.	„ 11,30	„ 10,18.

Methylester. Er wurde wie üblich durch halbstündige Einwirkung von methylalkoholischer HCl in der Siedehitze erhalten. Der Ester wurde aus Chloroform–Methylalkohol, Pyridin–Methylalkohol und zum Schluß nochmals aus Äther krystallisiert. Schmelzp. 237° (korr.); Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrin–Ester (15) ergab eine Depression von nahezu 40°.

4,643 mg Subst.: 12,785 mg CO_2, 2,870 mg H_2O. — 3,101 mg Subst.: 0,298 ccm N (15°, 725 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,10	„ 6,93	„ 10,86.

Der Methylester krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in spitz auskeilenden Nadeln, die meist in Drusen angeordnet sind.

Kupfersalz des Esters. Es wurde durch Versetzen des in Chloroform gelösten Methylesters mit methylalkoholischer Kupferacetatlösung in der üblichen Weise erhalten. Rote Nädelchen vom Schmelzp. 227°.

Brom-pyrroporphyrin 9.

Das bei der Pyrroporphyrinschmelze erhaltene Brompyrroporphyrin wurde aus Pyridin–Methylalkohol zweimal umkrystallisiert.

Es krystallisiert in viereckigen flachen Plättchen, bei denen zwei Kanten gerade, die andern beiden kurvenartig gebildet sind. Bei 150°

Digitized by Google

wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Analyse gebracht. Die Säurezahl ist 7,5.

5,200 mg Subst.: 12,415 mg CO_2, 2,695 mg H_2O. — 3,227 mg Subst.: 0,276 ccm N (16°, 727 mm). — 7,348 mg Subst.: 2,370 mg AgBr.

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br$	Ber.	C 64,96	H 5,79	N 9,75	Br 13,90
	Gef.	„ 65,11	„ 5,80	„ 9,66	„ 13,73.

Das Brompyrroporphyrin 9 wurde in Pyridin–Äther gelöst und mit analytischem Brompyrroporphyrin (15) übereinander projiziert. Die Spektren waren völlig identisch. Reihenfolge der Intensität: IV, V, III, I, II.

Kupfersalz. Eine Lösung von Brompyrroporphyrin in Pyridin wird mit einer heißen Lösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt. Das Gemisch wird kurze Zeit erwärmt, nach einigem Stehen krystallisiert das Kupfersalz in roten Nädelchen aus. Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

4,296 mg Subst.: 9,240 mg CO_2, 1,985 mg H_2O. — 3,300 mg Subst.: 0,265 ccm N (17°, 724 mm). — 6,047 mg Subst.: 1,87 mg AgBr.

$C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 58,62	H 4,88	N 8,83	Br 12,61
	Gef.	„ 58,62	„ 5,16	„ 9,00	„ 13,16.

Methylester. Brompyrro-porphyrin 9 wurde in der üblichen Weise mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff in der Siedehitze verestert. Der Ester wurde mehrfach aus Pyridin-Methylalkohol umkrystallisiert. Rautenförmige Täfelchen, bei denen zwei Kanten gerade, die beiden anderen gekrümmt sind. Seine Salzsäurezahl ist 9. Der Schmelzpunkt beträgt 243° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit Brompyrroporphyrin 15-methylester liegt bei 213—218°. Bei 90° wurde im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4,221 mg Subst.: 10,080 mg CO_2, 2,360 mg H_2O. — 2,672 mg Subst.: 0,225 ccm N (15°, 725 mm). — 9,400 mg Subst.: 2,955 mg AgBr.

$C_{32}H_{35}O_2N_4Br$	Ber.	C 65,40	H 5,98	N 9,54	Br 13,61
	Gef.	„ 65,13	„ 6,26	„ 9,52	„ 13,38.

Kupfersalz des Methylesters. Es wurde wie gewöhnlich durch Zugabe einer heißen Kupferacetat-Eisessiglösung zu einer Lösung des Esters in Pyridin und kurzes Erwärmen des Gemisches dargestellt. Es krystallisiert in roten Nädelchen vom Schmelzp. 237° (korr.).

4,040 mg Subst.: 8,845 mg CO_2, 1,800 mg H_2O. — 4,130 mg Subst.: 0,314 ccm N (20°, 720 mm). — 7,681 mg Subst.: 2,18 mg AgBr.

$C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 59,19	H 5,13	N 8,63	Br 12,32
	Gef.	„ 59,71	„ 4,99	„ 8,59	„ 12,08.

Darstellung von Dibutyrylmethan.

Man läßt auf 45 g fein gepulvertes Natriumamid unter 350—400 ccm absolutem Äther die Mischung von 145 g

Digitized by Google

reinem Buttersäurebutylester (oder die äquimolekulare Menge des Äthylesters) und 85 g Methylpropylketon langsam unter Turbinieren und Rückflußkühlung eintropfen. Reaktionskolben dabei in Eiswasser stellen. Nach dem Eintropfen (etwa 1 Stunde) wird noch 1 bis $1^1/_2$ Stunde am Wasserbad gekocht, dann sehr vorsichtig mit Eiswasser zersetzt und mit 50-proc. Essigsäure angesäuert. Man hebt die ätherische Schicht ab, äthert zweimal nach und destilliert den Äther ab. Den Rückstand versetzt man mit dem gleichen Volumen Alkohol und filtriert die heiße Auflösung von 70 g Kupferacetat in 600 ccm H_2O in die alkoholische Lösung des rohen Dibutyrylmethans. Nach 3—5 Stunden Stehen fällt das hellblaue Kupfersalz vollständig in langen Nadeln aus. Ausbeute 45—50 g. Schmelzp. 158°.

Das Kupfersalz bildet lange, hellblaue Nadeln, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und destilliert beim Erhitzen im Reagensglas zum Teil unzersetzt als bläuliches Öl, zum Teil bildet es bei seiner Zersetzung einen schönen Kupferspiegel. Mit verdünnter Schwefelsäure wird es in das freie Diketon gespalten.

Zur Analyse wurde das Kupfersalz aus Alkohol krystallisiert und bei 100° konstant getrocknet.

3,350 mg Subst.: 7,110 mg CO_2, 2,550 mg H_2O.

$C_{18}H_{30}O_4Cu$ Ber. C 57,78 H 8,09 Gef. C 57,88 H 8,52.

Da das Kupfersalz beim Verbrennen zum größten Teil aus dem Schiffchen destillierte, konnte das Kupfer im Rückstand nicht bestimmt werden.

Das freie *Dibutyrylmethan* ist eine farblose ölige Flüssigkeit von obstartigem Geruch, die mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung gibt.

Siedep.: 207—208° bei 712 mm (geringe Zersetzung). Siedepunkt: 83—84° bei 11 mm. $D_{4^\circ}^{15^\circ} = 0{,}9181$; $n_D^{15,1} = 1{,}4629$.

Beim Abkühlen in Aceton-Kohlensäureschnee erstarrt es zu einer strahlig-krystallinen Masse, die bei — 46° schmilzt.

Zur Analyse wurde es zweimal im Vakuum destilliert.

6,410 mg Subst.: 16,215 mg CO_2, 5,785 mg H_2O.

$C_9H_{16}O_2$ Ber. C 69,17 H 10,33 Gef. C 68,99 H 10,10.

Die Enoltitration des Dibutyrylmethans ergab 90 Proc. Enol. Diese Bestimmung wurde nach H. K. Meyer[1]) in ab-

[1]) A. **380**, 212 (1910).

Digitized by Google

solutem Alkohol bei -10° ausgeführt. Für das Dibutyrylmethan berechnet sich danach eine Molekularrefraktion von 44,73, wenn man annimmt, daß in dem Diketon ein Gemisch von 90 Proc. Monoenol und 10 Proc. Diketon vorliegt, wobei dann die Existenz eines Dienols unberücksichtigt bleibt.

Aus dem oben angegebenen $n_D = 1{,}4629$ berechnet sich eine Mol.-Refraktion von 46,79. Schon aus diesem Grunde muß man annehmen, daß auch das Dienol des Dibutyrylmethans existiert und daß dann durch die konjugierten Doppelbindungen die relativ hohe Abweichung (2,06) von dem oben errechneten Wert bedingt wird.

Zum Vergleich wurden noch die in Frage kommenden Werte für das *Dipropionylmethan* bestimmt.

$n_D^{15,1^{\circ}} = 1{,}4575$; $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0{,}9464$ (vgl. früheren Wert: 0,9445!)[1])

Die Enoltitration ergab 70 Proc. Enol und 30 Proc. Keton. Daraus errechnet sich eine Mol.-Refraktion von 35,28.

Bestimmt man nach dem $n_D^{15,1^{\circ}} = 1{,}4575$ unter Annahme von 70 Proc. Enol und 30 Proc. Keton und unter Außerachtlassen einer Dienolform die Mol.-Refraktion, so kommt man zu dem Wert 36,87. Vergleicht man dazu den Unterschied zwischen errechnetem und gefundenem Wert beim Acetylaceton[2]), so findet man dabei eine leidliche Übereinstimmung.

2-Propyl-3-butyryl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

Man versetzt 45 g Acetessigester in 100 ccm Eisessig langsam unter Turbinieren mit 25 g Natriumnitrit in wenig Wasser, rührt nach dem Diazotieren noch 25 Minuten weiter und gibt dann 52 g Dibutyrylmethan hinzu. Dann trägt man langsam 52 g Zinkstaub ein und kocht, bis sich fast alles Zink gelöst hat. Man gießt in viel Wasser, filtriert das ausgefällte Pyrrol ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Umsetzung des Dibutyrylmethans scheint ziemlich träge vor sich zu gehen; man kann aus dem Wasser mit Kupferacetat wieder eine bedeutende Menge des Dibutyrylmethans als Kupfersalz ausfällen. Ausbeute: 28—30 g reines Pyrrol. Schmelzp. 104°.

Zur Analyse zweimal aus Alkohol krystallisiert.

5,131 mg Subst.: 12,690 mg CO_2, 3,980 mg H_2O. — 3,290 mg Subst.: 0,161 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{15}H_{23}O_3N$	Ber.	C 67,82	H 8,77	N 5,28
	Gef.	„ 67,45	„ 8,68	„ 5,27.

[1]) B. **45**, 1983 (1912).

[2]) v. Auwers, A. **415**, 187 ff. (1918); H. K. Meyer, B. **45**, 2857 1912).

Digitized by Google

2-Propyl-3-butyryl-4-methylpyrrol-5-carbonsäure.

Man kocht 7 g des Carbäthoxypyrrols mit 5 g NaOH in 50 ccm 50-proc. Alkohol eine Stunde, destilliert den Alkohol ab und filtriert nach dem Zusatz von 200 ccm Wasser direkt in verdünnte HCl. Nach 5 Stunden filtriert man ab und wäscht säurefrei.

Umkrystallisieren aus 60-proc. Alkohol; Schmelzp. 160° (CO_2-Entwicklung).

4,649 mg Subst.: 11,115 mg CO_2, 3,410 mg H_2O, — 3,498 mg Subst.: 0,195 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{13}H_{19}O_3N$	Ber.	C 65,78	H 8,08	N 5,91
	Gef.	„ 65,32	„ 8,26	„ 6,24.

2-Propyl-3-butyryl-4-methylpyrrol.

Durch Decarboxylieren der Pyrrolsäure im Schwertkolben erhält man aus 10 g Säure 7 g des α-freien Pyrrols; es färbt sich leicht dunkel und wird schmierig. Schlecht umkrystallisierbar, sublimiert aber sehr gut. Schmelzp. 76°.

3,380 mg Subst.: 0,216 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{12}H_{19}NO$	Ber.	N 7,25	Gef. N 7,21.

Axofarbstoff des 2-Propyl-3-butyryl-4-methylpyrrols.

Man löst etwas Pyrrol in Sprit, gibt eine Lösung von Diazobenzolsulfosäure in 1-proc. HCl hinzu und läßt stehen; Abscheidung des Farbstoffs in orangegelben Blättchen. Durch Umkrystallisieren aus NaOH mit Sprit und darauffolgenden Zusatz von verdünnter HCl erhält man schöne, wetzsteinförmige Blättchen. Bis 240° kein Schmelzpunkt.

Die Bromierung und Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das α-freie Pyrrol verliefen unter Bildung von Schmieren, es konnten keine krystallisierten Produkte erhalten werden.

2-Propyl-3-butyryl-4-methyl-5-formylpyrrol.

Man führt die Aldehydgruppe nach der gebräuchlichen Methode mit HCN und Salzsäure ein. Das Iminchlorhydrat löst man in Wasser, dann fällt man langsam mit NH_3. Zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert lange, glänzende Nadeln; Schmelzp. 93°.

4,075 mg Subst.: 10,060 mg CO_2, 3,255 mg H_2O. — 2,711 mg Subst.: 0,164 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$	Ber.	C 70,54	H 8,66	N 6,36
	Gef.	„ 70,67	„ 8,94	„ 6,77.

Oxim. Man löst 2,2 g Aldehyd und 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Sprit, gibt die Lösung von 1,5 g Natriumacetat in 2 ccm Wasser hinzu und kocht 2 Stunden. Beim Erkalten schöne Krystalle. Aus Alkohol krystallisiert hat es den Schmelzp. 144—145°.

Das Oxim gibt mit Metallsalzen (Kobalt, Kupfer, Eisen) schöne Färbungen.

Digitized by Google

3,500 mg Subst.: 0,376 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{13}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 11,86 Gef. N 11,97.

2-Propyl-4-methylpyrrol.

Man verseift 0,5 g des Butyrylcarbäthoxypyrrols mit einer Mischung von 12 g Schwefelsäure und 7 g Wasser während 2 Stunden im Wasserbad, macht unter Eiskühlung mit NaOH alkalisch und destilliert mit Wasserdampf das Pyrrol über. Das ausgeätherte Produkt gibt mit Diazobenzolsulfosäure einen schönen Azofarbstoff. Er bildet lange, haarfeine, gelbe Nadeln. Ein Pikrat des Pyrrols war nicht zu erhalten.

Analyse des Azofarbstoffs:

4,604 mg Subst.: 0,531 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N_3S$ Ber. N 13,60 Gef. N 13,00.

Versuche zur Überführung des Butyrylrestes in die Butylgruppe scheiterten an der leichten Abspaltbarkeit der Butyrylgruppe; man erhält immer 2-Propyl-4-methylpyrrol.

3,3'-Dimethyl-4,4'-dibutyryl-5,5'-dipropyl-pyrromethan.

Man löst das α-freie Butyrylpyrrol in Sprit, gibt etwas 40-proc. Formaldehydlösung hinzu und kocht einmal auf. Beim Reiben in der Kälte tritt reichliche Krystallisation ein. Jeder Säurezusatz bewirkt totale Verschmierung. Ausbeute: 75—80 Proc. der Theorie. Schmelzpunkt 149°. Zur Analyse zweimal aus Eisessig krystallisiert.

4,330 mg Subst.: 11,935 mg CO_2, 2,570 mg H_2O. — 3,040 mg Subst.: 0,198 ccm N (22°, 727 mm).

$C_{25}H_{38}O_2N_2$	Ber.	C 75,32	H 9,62	N 7,03
	Gef.	„ 75,25	„ 9,52	„ 7,14.

3,3'-Dimethyl-4,4'-dibutyryl-5,5'-dipropyl pyrromethen-bromhydrat.

Man löst das α-freie Pyrrol in wenig Ameisensäure, gibt ein paar ccm HBr hinzu und erwärmt kurz am Wasserbad. Beim Eindunsten auf flacher Schale bei gewöhnlicher Temperatur erhält man grünbraune, stark glänzende Blättchen. Schmelzp. 172° unter Zers.

Die Kondensation kann auch durch Überchlorsäure und Salzsäure bewirkt werden, doch ist die Ausbeute dann schlechter.

Freie Base des Methens. Man löst das Bromhydrat in wenig Alkohol, gibt ein paar Tropfen Ammoniak hinzu und erhitzt bis zur Lösung. Beim Erkalten feine gelbe Nadeln. Schmelzp. 92°. Zur Analyse zweimal aus Alkohol krystallisiert.

4,544 mg Subst.: 12,625mg CO_2, 3,720 mg H_2O. — 2,495 mg Subst.: 0,167 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{25}H_{36}O_2N_2$	Ber.	C 75,70	H 9,16	N 7,07
	Gef.	„ 75,71	„ 9,16	„ 7,50.

Digitized by Google

Bromierung des Methens.

Man löst 0,45 g Methenbromhydrat in wenig Eisessig, gibt 0,35 g Brom hinzu und erwärmt noch 5 Minuten im kochenden Wasserbad. Beim Erkalten Abscheidung des ziegelroten Bromkörpers. Nach 3 Stunden Filtrieren. Schmelzp. 178° (ab 170° Dunkelfärbung). Schwer löslich in kochendem Eisessig; zur Analyse aus viel Eisessig krystallisiert.

10,869 mg Subst.: 12,470 mg AgBr.

$C_{25}H_{37}O_2N_2Br_5$ Ber. Br 50,00 Gef. Br 48,82.

Mit Alkohol und NH_3 erhält man wieder die freie Base des unbromierten Methens vom Schmelzp. 92°; es liegt also ein Perbromid vor.

2-Formyl-3-chlor-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol (B. Miroff).

16,7 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol werden in 150 ccm absolutem Äther aufgerührt und mit 41 g Sulfurylchlorid tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Gleich nach der Zugabe des SO_2Cl_2 wird der Äther im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, der Rückstand in 100 ccm Sprit gelöst und bei gelinder Wärme (35°) mit wenig Wasser versetzt, bis die Hydrolyse des Dichlorids eingetreten ist. Der Aldehyd läßt sich aus Sprit gut umkrystallisieren. Schmelzp. 131° (korr.).

3,900 mg Subst.: 7,180 mg CO_2, 1,625 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_3NCl$ Ber. C 50,11 H 4,67 Gef. C 50,21 H 4,66.

Das *Aldazin* des Aldehyds (aus Aldehyd in Eisessig gelöst + Hydrazinhydrat) ist gelb, in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin sehr schwer löslich. Aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt 232° (korr.).

4,316 mg Subst.: 8,020 mg CO_2, 1,840 mg H_2O.

$C_{18}H_{20}O_4N_4Cl_2$ Ber. C 50,58 H 4,72 Gef. C 50,68 H 4,77.

Das *Phenylhydrazon* (in Eisessig dargestellt) ist sehr schön krystallisiert. Aus CH_3OH umkrystallisiert. Schmelzp. 149° (korr.).

4,230 mg Subst.: 9,165 mg CO_2, 1,890 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_2N_3Cl$ Ber. C 58,90 H 5,20 Gef. C 59,09 H 5,00.

2-Formyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.[1])

22 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-brompyrrol werden in 150 ccm absolutem Äther aufgerührt, mit 24,5 g SO_2Cl_2 versetzt und eine Nacht stehen gelassen. Der Äther wird von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen und im Vakuum verdampft. Beide Rückstände werden getrennt mit je 75 ccm Sprit gelöst, die Lösung mit wenig Wasser bei 35° gefällt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 133°.

4,885 mg Subst.: 7,405 mg CO_2, 1,530 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_3NBr$ Ber. C 41,54 H 3,87 Gef. C 41,34 H 3,51.

[1]) Vgl. A. 447, 140 (1926).

Digitized by Google

Das Aldazin und das Phenylhydrazon sind vollkommen analog den entsprechenden Chlorderivaten, haben ähnliche Schmelzpunkte und geben mit jenen keine Depression, ebensowenig wie gebromter und gechlorter Aldehyd.

Phenylhydrazon. (Schmelzp. 146° [korr.].)

4,995 mg Subst.: 9,325 mg CO_2, 2,090 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_2N_3Br$ Ber. C 51,42 H 4,60 Gef. C 50,91 H 4,68.

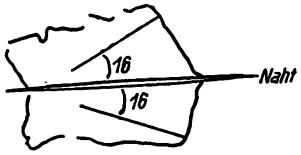
Aldazin. (Schmelzp. 226° [korr.].)

5,056 mg Subst.: 7,820 mg CO_2, 1,795 mg H_2O.

$C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$ Ber. C 41,84 H 3,88 Gef. C 42,18 H 3,97.

Krystallographische Bestimmung des gebromten und gechlorten Aldehyds durch Herrn Professor Steinmetz.

„Brom-aldehyd vom Schmelzp. 133°: Gemisch von Krystallen verschiedenen Habitus'. Linealförmige Prismen mit 26° Auslöschung. Wenig gut begrenzte kantenartige Täfelchen, endlich Zwillingskrystalle aus flachen Täfelchen bestehend. Auslöschung in beiden Individuen 16° (I 2 gemessen) zur gemeinsamen Naht; senkrecht zur Auslöschungsrichtung steht eine wenig gut ausgebildete Begrenzungskante.



Chlor-aldehyd vom Schmelzp. 131°: Fast lauter Zwillingskrystalle von ganz analoger Art wie bei dem Bromid von praktisch dem gleichen Auslöschungswinkel wie jenes. Aus dem Vorkommen dieser durchaus analogen Zwillingsbildungen ist auf eine nahe Isomorphie der beiden Substanzen zu schließen."

2-Formyl-3-brom-4-methylpyrrol-5-carbonsäure.

26 g 3-Brom-4-methyl-5-carbäthoxy-2-formylpyrrol werden mit 7 g KOH in 150 ccm Wasser $1^1/_2$ Stunden gekocht. Man läßt abkühlen, filtriert von schwarzen Verunreinigungen ab und fällt mit 10-proc. HCl die Aldehydsäure. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet auf dem Wasserbad. Die Aldehydsäure schmilzt bis 270° nicht.

Digitized by Google

Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. VI. Die thermische Spaltung der Diacyl-peroxyde;

von *Heinrich Wieland* und *Grigory Rasuwajew.*

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 29. März 1930.)

Es gibt 3 Reaktionsgebiete, auf denen man die Möglichkeit des Auftretens der freien Carbonsäure-Radikale, der *Acyloxyle* RC:(O)O — zu erörtern hat, nämlich

1. Die Elektrolyse der carbonsauren Alkalisalze nach Kolbe.
2. Die Umsetzung der Silbersalze von Carbonsäuren mit Jod.
3. Die thermische Zersetzung der Diacyl-peroxyde.

Im Fall der Reaktion 1 haben wir den vor 5 Jahren[1]) geäußerten, auch damals nicht neuen Standpunkt, daß die Anionen der Säuren an der Anode primär zu den freien Radikalen entladen werden, beibehalten. Die ausführliche Bearbeitung[2]) von Fall 2 hat nicht die geringste Andeutung für das intermediäre Auftreten freier Radikale ergeben.

Dagegen ist der thermische Zerfall der sekundären Peroxyde von Carbonsäuren, mit dem wir uns schon im Zusammenhang mit der angeführten Untersuchung beschäftigt hatten, von Veränderungen begleitet, bei denen sehr wohl an das Spiel freier Radikale zu denken ist.

Die ersten Angaben über den Prozeß reichen bis ins Jahr 1864 zurück. Damals hat Brodie[3]) festgestellt, daß Dibenzoyl-peroxyd, das Hauptobjekt auch der späteren Untersucher, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter

[1]) H. Wieland u. G. Fischer, A. 446, 59 (1925).
[2]) A. a. O. S. 49.
[3]) A. Suppl. III, 208.

Digitized by Google

Abspaltung von 1 Mol CO_2 zerfällt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam E. Lippmann, als er das gleiche Peroxyd, in Benzol gelöst, im Einschlußrohr erhitzte; er konnte *Benzoesäure*, deren Anhydrid und *Biphenyl* isolieren. Aber erst die Arbeiten der holländischen Chemiker Gelissen und Hermans[1]) haben ein klares Bild über das Wesen des Vorgangs geschaffen. Was zuerst als wichtig hervorzuheben ist: sie haben überzeugend dargetan, daß ein grundsätzlicher Unterschied besteht zwischen der Zersetzung der geschmolzenen und der gelösten Substanz. Wird Dibenzoylperoxyd in Lösung zum Zerfall gebracht, so nimmt stets das Lösungsmittel an der Reaktion teil und zwar verläuft sie mit H-haltigen Lösungsmitteln nach dem sog. RH-Schema. Wenn wir von Varianten absehen, so drückt sich der Verlauf der Hauptreaktion darin aus, daß bei gleichzeitiger Abstoßung eines Mols CO_2 das Lösungsmittel mit seinen Bestandteilen R und H die beiden freigelegten Molekelseiten bindet, z. B. mit Benzol gemäß I.

I $$H_5C_6\left|\begin{matrix}C.O\\ \ddot{O}\end{matrix}\right|-O.\underset{\ddot{O}}{C}.C_6H_5 \longrightarrow H_5C_6-C_6H_5 + HO.\underset{\ddot{O}}{C}.C_6H_5$$
$$C_6H_5 \quad H$$

Der Beweis dafür, daß das Biphenyl — anders als beim Zerfall ohne Lösungsmittel — nicht aus den beiden Phenylgruppen des Peroxyds, sondern aus der einen und dem Phenyl des Benzols entsteht, wurde in einwandfreier Weise dadurch erbracht, daß bei Anwendung eines in beiden Kernen substituierten Peroxyds und Benzol kein disubstituiertes Biphenyl, sondern der entsprechend monosubstituierte Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Schließt man sich der Auffassung von Gelissen und Hermans, die in Schema I wiedergegeben ist, an, so käme es zu Anfang zur Abspaltung von 1 Mol CO_2. Man konnte aber auch an folgenden Reaktionsverlauf denken: Das Peroxyd zerfällt in zwei Radikale $C_6H_5.C:(O)O$ — und diese weiter in $2\,CO_2$ und $2\,C_6H_5$. Das Radikal Phenyl reagiert mit dem Lösungsmittel, indem es aus ihm Wasserstoff verdrängt. Der freie Wasserstoff hydriert Dibenzoyl-peroxyd zu Benzoesäure.

[1]) B. 58, 285, 476 (1925); 59, 63, 662 (1926) u. a.

Digitized by Google

$$H_5C_6.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{C}.O{-}O.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{C}.C_6H_5 \longrightarrow 2\,H_5C_6.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{C}.O{-} \quad a$$

$$2\,H_5C_6.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{C}.O{-} \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,C_6H_5 \quad b$$

$$2\,C_6H_5 + 2\,C_6H_6 \longrightarrow 2\,C_6H_5 - C_6H_5 + 2H \quad c \qquad \text{(II)}$$

$$H_5C_6.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{C}.O{-}O.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{C}.C_6H_5 + 2H \longrightarrow 2\,C_6H_5.CO_2H \quad d$$

Addiert man diese Gleichungen, so ergibt sich die Bilanz von I.

Die Frage, ob in der Reaktionslösung aktiver Wasserstoff entsteht, ließ sich prüfen, wenn man die Zersetzung bei Gegenwart eines anderen Wasserstoffacceptors neben dem Peroxyd ausführte. Gelang es, den Wasserstoff auf diesen teilweise abzulenken, so mußte mehr CO_2 entstehen, da das vor der Stufe II d bewahrte Peroxyd auch zum Zerfall kommen konnte. Chinon war für die in Betracht gezogene Aufnahme des Wasserstoffs nicht geeignet, da sein Hydrierungsprodukt mit Benzoylperoxyd reagiert und dieses zu Benzoesäure hydriert. Zudem scheint Dibenzoylperoxyd sich direkt mit Chinon umzusetzen. Die Menge des abgespaltenen CO_2 ging auf etwa $^1/_2$ Mol zurück. Aber auch bei Gegenwart von Triphenylmethyl-peroxyd trat keine Änderung im Betrag des in Freiheit gesetzten Gases ein und selbst als Nitrobenzol als Lösungsmittel bei der Spaltung benutzt wurde, blieb es unverrückt bei der Norm. Durch diese Versuche, die K. Heymann[1]) ausgeführt hat, ist unsrer Meinung nach erwiesen, daß man bei der theoretischen Deutung der thermischen Zersetzung von Diacyl-peroxyden in H-haltigen Lösungsmitteln mit dem Auftreten von atomarem, d. h. aktivem Wasserstoff nicht zu rechnen hat, was übrigens schon aus energetischen Gründen nicht wahrscheinlich ist.

Das Schema II bietet demnach keine befriedigende Erklärung für die Hauptreaktion, die beim Zerfall der Diacylperoxyde vor sich geht und man muß versuchen, sie in dem unsymmetrischen Reaktionsverlauf, wie ihn das Schema I der holländischen Autoren wiedergibt, zu finden. Es bestehen hier zwei Möglichkeiten:

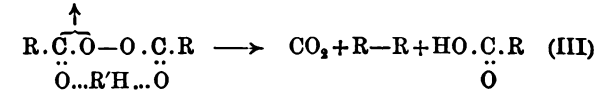
1. Das Molekül zerfällt in 1 Mol CO_2 und die freien Radikale R und $R.\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{C}.O{-}$. Diese beiden Radikale setzen sich mit einem Mol des Lösungsmittels in der vorgezeichneten Weise um. Wenn dabei R so wie es in IIc zum Ausdruck

[1]) Dissertation München 1929. Der Inhalt dieser Dissertation wird später veröffentlicht.

Digitized by Google

gelangt, aus diesem Wasserstoff in Freiheit setzt, so kommt das vorhin abgelehnte Reaktionsschild zustande. Nur mit der Annahme eines — recht wenig wahrscheinlichen — Dreierstoßes (zwischen R, $R.CO_2$— und R'H) könnte der Reaktionsverlauf einigermaßen verständlich gemacht werden.

2. Der Zerfall des Peroxyds ist nicht das Primäre. Er ergibt sich erst als Folge einer Reaktion von Peroxyd und Lösungsmittel.[1]) Deren Zusammenlagerung erhöht die Labilität der Peroxydbindung, und wenn sie unter CO_2-Entbindung zerreißt, nehmen die Bestandteile des eingelagerten Lösungsmittels alsbald die freigewordenen Bindungen auf. Zur Bildung freier Radikale kommt es dabei nicht. Diese Auffassung, die also ein intermediäres Zwischenglied von Peroxyd + Lösungsmittel zu Hilfe nimmt, wäre formelmäßig etwa gemäß III auszudrücken.



Nach Gelissen und Hermans können R' und H auch in umgekehrter Richtung addiert werden zu $RH+R'O.\overset{\cdot\cdot}{C}.R$.
$\overset{\cdot\cdot}{O}$

Obwohl nach den einleitenden Ausführungen mit dem intermediären Auftreten freier Radikale kaum noch gerechnet wurde, haben wir doch versucht, Acylperoxyde zu gewinnen, die leichter, d. h. bei tieferer Temperatur, als die bisher geprüften, der Spaltung zugänglich wären. *Triphenyl-acetyl-peroxyd* (IV), dessen Synthese aus Triphenyl-acetyl-chlorid und Hydroperoxyd angestrebt wurde (H. Finkelscherer), ließ sich noch nicht erhalten. Schon bei 0° wird bei der Umsetzung CO_2 entbunden und wir halten es für wahrscheinlich, daß hierin die Unbeständigkeit des Peroxyds zum Ausdruck kommt. Das würde bedeuten, daß die Belastung von Peroxy-acyl mit Triphenyl-methyl (nicht aber die von ·O—O·) die gleichen Folgen für die Beständigkeit

[1]) Man vergleiche die kürzlich von J. Meisenheimer (A. 479, 211 [1930]) aufgestellte Theorie über das Auftreten derartiger Zwischenprodukte.

Digitized by Google

der Molekel hat, wie die der Azogruppe. Azo-triphenylmethan ist nicht isolierbar, da es sofort in N_2 und Triphenylmethyl zerfällt.

$$(H_5C_6)_3C.\underset{\cdot\cdot}{C}.O—O.\underset{\cdot\cdot}{C}.C(C_6H_5)_3 \quad IV \qquad (H_5C_6)_3.C.N=N.C.(C_6H_5)_3$$
$$\qquad\qquad O \qquad\quad O$$

Ferner hat Herr K. Heymann das *Peroxyd der p-Phenylbenzoesäure* $H_5C_6.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{C}.O—O.\underset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_4.C_6H_5$ dargestellt. Man
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O \qquad\quad O$
hatte, dem Gedankengang Schlenks in der Hexaaryl-äthan-Reihe folgend, an die Möglichkeit gedacht, die gegenüber Benzoyl stärkere Belastung der Peroxyacyl-Gruppe könne Anlaß zu einer Auflockerung der Bindungsverhältnisse sein. Dann wäre ein etwa auftretendes Radikal vielleicht nachzuweisen gewesen. Aber das Peroxyd der Diphenylsäure zeigte sich stabiler als Benzoylperoxyd, und während und nach der Spaltung, die höherer Temperatur als dieses bedurfte, ließ sich weder am Auftreten irgendwelcher Färbung noch durch Isolierung nicht normaler Reaktionsprodukte auch nur der geringste Hinweis auf ein freigewordenes Radikal finden.

Dasselbe gilt für das *Peroxyd der Zimtsäure*

$$H_5C_6.CH=CH.C:(O).O—O.(O):C.CH=CH.C_6H_5,$$

bei dem ein Einfluß der Doppelbindung erwartet wurde. Die Spaltungstemperatur dieses Peroxyds in Benzol ist ungefähr die gleiche wie die von Benzoyl-peroxyd und wie hier wird auch ungefähr 1 Mol CO_2 in Freiheit gesetzt. Aber im übrigen unterscheidet sich die Reaktion deutlich von derjenigen der aromatischen Acyl-peroxyde. Es treten nur etwa 10 Proc. von 1 Mol an freier Zimtsäure auf. *Styrol* wurde nicht angetroffen und auch *Stilben*, das zu erwarten war, ließ sich nicht isolieren. Das Hauptprodukt bildet ein Gemisch amorpher, wohl polymerer Ester, aus dem durch Verseifung viel Zimtsäure, daneben höhere, in Wasser unlösliche Säuren erhalten wurden. Es scheint uns wahrscheinlich, daß bei der Reaktion, die in diesem Fall *nicht* nach dem RH-Schema verlaufen würde, der (nicht bekannte) *Zimtsäure-styrylester* $C_6H_5.CH=CH.C:(O).O.CH=CH.C_6H_5$ auftritt, der sich an

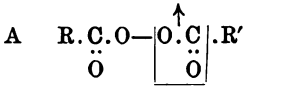
Digitized by Google

der Styrylgruppe polymerisiert, bei der Verseifung aber Zimtsäure und polymeren Styrylalkohol liefert.

Bisher hat man sich nur mit der Untersuchung der *symmetrischen* Acyl-peroxyde beschäftigt. Es hat uns interessiert, zu sehen, ob sich aus der Spaltung der *unsymmetrischen* Abkömmlinge der Reihe: R.C:(O)·O—O·(O):C.R' irgendein neuer theoretischer Gesichtspunkt ergeben könne. Am nächsten liegt hier die Frage, ob die Natur der beiden ungleichen Substituenten R und R' einen Einfluß darauf ausübt, welche der beiden —C:(O).O— Gruppen als CO_2 aus der Molekel herausgestoßen wird. Der grundsätzliche Charakter der Spaltung der asymmetrischen Peroxyde, die sich aus dem Natriumsalz der Benzopersäure mit beliebigen Säurechloriden ohne Schwierigkeit bereiten lassen, ist derselbe wie in der symmetrischen Reihe.

Wir haben vorläufig nur solche Verbindungen dargestellt und untersucht, die auf der einen Seite der —O—O— Brücke Benzoyl, auf der anderen in p-Stellung substituiertes Benzoyl tragen und zwar sind diese Substituenten C_6H_5, Cl, OCH_3, NO_2.

Was man gefühlsmäßig erwartet hatte, daß das Molekül auf der Seite der stärkeren Belastung, z.B. mit $H_5C_6.C_6H_4$ — anstatt C_6H_5 —, labiler sein würde und daß die Abspaltung von CO_2 auf dieser Seite bevorzugt sei, ergab sich nicht. Die Reaktion nach A tritt in allen untersuchten Beispielen hinter der Reaktion B zurück.



Die nachstehende Tabelle unterrichtet des näheren über diese Verhältnisse.

Substit. (p)	C_6H_5	Cl	OCH_3	NO_2	Acetylbenzoylperoxyd
% Säure $R'.CO_2H$	69,4	60,8	84,2	80,0	~ 10
% Benzoesäure . .	30,6	39,2	15,8	20,0	~ 90

Digitized by Google

Wir kommen nach den bisher gemachten Erfahrungen zu dem Schluß, daß bei der thermischen Zersetzung der Acyl-peroxyde *in Lösung* keine freien Radikale, auch nicht vorübergehend, auftreten, sondern daß man die Reaktion als die Folge der Einwirkung von Lösungsmittel auf Peroxyd anzusehen hat, im Sinne von 2. auf S. 160. Daß nicht die Dissoziation des Peroxydes die erste Stufe der Reaktion darstellt, geht daraus hervor, daß die Geschwindigkeit der Reaktion in hohem Maß von der Natur des Lösungsmittels abhängt. So verläuft sie bei gleicher Temperatur ungleich rascher in Benzol als in Cyclohexan[1]), was nicht zu verstehen wäre, wenn man es lediglich mit einer monomolekularen Dissoziation zu tun hätte.

Unter diesen Umständen bedarf der thermische Zerfall der Acylperoxyde für sich allein, ohne Lösungsmittel, einer erneuten gründlichen Untersuchung, zur Beantwortung der Frage, die dieser Untersuchungsreihe zugrunde gelegt ist.

Versuche.

Methodik.

Man führte allgemein die Spaltung in dem jeweils benutzten Lösungsmittel meist bei dessen Siedetemperatur aus. Dem Kolben war ein Rückflußkühler aufgesetzt, der mit 3 hintereinander geschalteten Waschflaschen, die abgemessene Mengen $^n/_1$-KOH enthielten, verbunden war. Die 3. Flasche war stets frei von Kohlensäure. Die Bestimmung des entstandenen CO_2 erfolgte durch Fällen von CO_3'' mit $BaCl_2$ und Titration des Filtrats vom Bariumcarbonat mit $^n/_{10}$-HCl. Vor Beginn des Versuchs wurde die Luft durch CO_2-freien Stickstoff ersetzt, der auch am Ende zur Ausspülung der Apparatur diente.

Die für die einzelnen Peroxyde angegebene Zersetzungsdauer darf nicht als Maßstab für deren Beständigkeit betrachtet werden. Man ging, um der vollständigen Zersetzung gewiß zu sein, stets mehr oder weniger weit über das Ende der Reaktion hinaus.

---

[1]) Daß der Zerfall der Diacyl-peroxyde auch bei Gegenwart von gesättigten Lösungsmitteln nach Art des RH-Schemas vor sich geht, haben Gelissen u. Hermans [B. 59, 664 (1926)] schon vor längerer Zeit am Cyclohexan gezeigt. Neuerdings haben Boëseken u. Gaster [Rec. 49, 102 (1930)] die Beteiligung der Solventien an der Reaktion auf breiter Grundlage untersucht.

Digitized by Google

A. Symmetrische Diacyl-peroxyde.

p,p'-Di-phenylbenzoyl-peroxyd.

Zu einer Lösung von p-Phenyl-benzoylchlorid in Aceton fügt man unter gutem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge 10-proc. H_2O_2-Lösung, der man kurz vor dem Versuche die zur Neutralisation des entstandenen HCl erforderliche Menge $^n/_1$-KOH zugesetzt hat. Das Peroxyd scheidet sich alsbald aus. Man saugt ab, trocknet und krystallisiert aus Toluol um (kurz erhitzen!). Schmelzpunkt 171° unter lebhafter Zersetzung. Ausbeute 80 bis 85 Proc. (K. Heymann).

3,474 mg Subst.: 10,00 mg CO_2, 1,51 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}O_4$ (394) Ber. C 79,18 H 4,57 Gef. C 78,5 H 4,83.

Die *Zersetzung in Lösungsmitteln* bedarf höherer Temperatur, als sie der Siedepunkt von Benzol gewährt; daher wurde *Xylol* verwendet. Während der Reaktion war nicht die geringste Färbung zu beobachten.

4,598 g Substanz (0,0116 Mol) wurden in 45 ccm Xylol im Ölbad bei steigender Temperatur erwärmt. Die CO_2-Entwicklung beginnt bei 107°. Man ging allmählich bis auf 130°. Nach 12 Stunden war die Spaltung beendet. Es war 0,0105 Mol CO_2 = 90,5 Proc. entstanden. Nach dem Abdestillieren des Xylols im Vakuum wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und die Säure daraus mit $^n/_{10}$-KOH titriert. Verbraucht 92,0 ccm = 79,3 Proc. Die nach dem Ansäuern ausgefallene Säure schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 217—222°.

Der neutrale Inhalt der Ätherlösung (2,8 g) wurde nach Entfernung des Lösungsmittels mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 1,2 g = 65,7 Proc. *Biphenyl* über. Schmelzpunkt aus verdünntem Alkohol 69—70°. Der Rückstand wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, soweit er aus Estern bestand, verseift. Der von Alkohol befreite Rückstand wurde nach dem Ansäuern in Äther aufgenommen, daraus holte man die entstandene Säure mit Soda heraus. Durch Ansäuern fiel die 28,8 ccm $^n/_{10}$-KOH entsprechende Menge p-Phenyl-benzoesäure, das sind 24,8 Proc. Im Äther

Digitized by Google

war, dem Geruch nach, etwas von einem Phenol enthalten. Der Rest, etwa 1,2 g Schmieren, entzog sich der Aufklärung.

Bilanz. Angewandt 0,0116 Mol Peroxyd.
Erhalten CO_2: 0,0105 Mol = 90,5 Proc. von 1 Mol.
Gesamte Säure: 0,0120 „ = 104 „ davon 79,3 Proc. frei, 24,8 geb.
Biphenyl: 0,0078 „ = 67 „

Die Reaktion zeigt nicht den normalen Verlauf, wie es nach dem RH-Prinzip zu erwarten wäre. Wenn nach Abtrennung von 1 Mol CO_2 — die Menge bleibt hier mit 90,5 Proc. etwas zurück — rund 80 Proc. an freier Säure entstehen, deren H vom Lösungsmittel stammt, so müßte ebensoviel *Xylyl-biphenyl* auf der anderen Seite gebildet werden. Diesen Kohlenwasserstoff haben wir nicht gefunden, er mag vorhanden sein, aber sicher nicht in der Menge von 80 Proc. des Umsatzes (2,7 g). Das ist schon deshalb ausgeschlossen, weil 67 Proc. Biphenyl gebildet worden sind. Es scheint, als ob hier eine neuartige Reaktionsweise vorliege, bei der beide Seiten der zerfallenden Molekel vom Lösungsmittel gleichzeitig mit Wasserstoff versorgt werden, ohne daß deren Rest mit ihnen in Bindung tritt.

Dicinnamoyl-peroxyd.

Die Darstellung erfolgte analog wie bei dem vorher beschriebenen Peroxyd. Nur wurde die Acetonlösung des Zimtsäure-chlorids langsam zu der alkalischen des Hydroperoxyds hinzugefügt. Das Peroxyd der Zimtsäure fällt aus, wird abgesaugt, in der Reibschale mit $NaHCO_3$-Lösung verrieben und nach erneutem Absaugen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 70 Proc. der Theorie. Es muß vorsichtig aus Alkohol–Aceton umkrystallisiert werden und erscheint daraus in schönen farblosen Nadeln vom Zersetzungsp. 133°. Beim Erhitzen über freier Flamme verpufft das Peroxyd.

0,3032, 0,30 g schieden in Aceton die 20,3, 20,0 ccm $^n/_{10}$ entsprechende Menge Jod aus. Ber. 20,6 und 20,3 ccm.

Zersetzung. 4,018 g Peroxyd (0,0136 Mol) wurden in 40 ccm *Benzol* auf dem Wasserbad 10 Stunden lang unter

Digitized by Google

Rückfluß erhitzt. Gebildetes CO_2: 0,0125 Mol = 92 Proc. der Theorie. Aus der Benzollösung wurden 11,8 Proc. Zimtsäure titriert. Verbrauch 16,0 ccm $^n/_{10}$-KOH. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 130—131°.

Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt eine glasartige Masse, die, in wenig Benzol aufgenommen, mit Äther beinahe vollständig in farblosen amorphen Flocken ausgefällt wurde; 3,35 g. Dieses Produkt konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Man kochte daher 4 Stunden lang mit 10-proc. alkoholischer Lauge, dampfte den Alkohol ab, nahm den Rückstand nach dem Ansäuern in Äther auf, in dem sich jetzt alles leicht löste und entzog dem Äther die entstandene Säure mit Sodalösung. Aus ihr wurde die Säure gefällt, in Äther aufgenommen und titriert. Verbrauch 120 ccm $^n/_{10}$-KOH = 88,2 Proc. der Theorie. Die neuerdings frei gemachte Zimtsäure war nicht rein, enthielt erhebliche Mengen in heißem Wasser unlöslicher Bestandteile und bedurfte mehrmaligen Umkrystallisierens, um den Schmelzp. 130° zu erreichen.

Der neutrale Anteil von der Verseifung bildete eine gelbe, amorphe Masse, aus der sich nichts Einheitliches isolieren ließ. Das Produkt war zum Teil im Hochvakuum destillierbar.

Eine Analyse des amorphen Esters wies in den Werten einigermaßen auf (polymeren) *Zimtsäure-styrylester* hin.

3,246 mg Subst.: 9,48 mg CO_2, 1,66 mg CO_2.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250) Ber. C 81,60 H 5,60 Gef. C 79,60 H 5,67.

An diesem Estergemisch muß noch eine Säure von höherem Molgewicht als Zimtsäure beteiligt sein, die wohl mit den in Wasser unlöslichen Bestandteilen identisch ist. Aus 3,35 g Zimtsäure-styrylester sollte nämlich eine 134,0 ccm $^n/_{10}$-KOH äquivalente Menge Zimtsäure — verbraucht wurden nur 120 ccm — hervorgehen.

Aus der Reaktionslösung hat man isoliert: 0,55 g CO_2, 0,24 g Zimtsäure, 3,35 g Ester, im ganzen 4,14 g Substanz. Einsatz 4,018 g. Die Reaktion kann demgemäß nur in geringem Maße unter Beteiligung des Lösungsmittels verlaufen sein.

Digitized by Google

Zerfall von Benzoyl-peroxyd in Dioxan.

4,166 g Peroxyd (0,0172 Mol) wurden, in 45 ccm Dioxan gelöst, auf dem siedenden Wasserbad 15 Stunden lang erhitzt. Es wurden nur 0,00735 Mol CO_2 = 42,7 Proc. entbunden. Die gebildete Benzoesäure verbrauchte 278,8 ccm $^n/_{10}$-KOH = 162 Proc. Hier findet zu rund 40 Proc. Spaltung in der üblichen Weise statt, zu 60 Proc. hat das Dioxan (so wie auch Alkohol und Hydrochinon) nur hydrierend gewirkt. Was dabei aus dem Dioxan geworden ist, konnten wir nicht feststellen; die Kalilauge, in der das CO_2 aufgefangen wurde, war gelb gefärbt. Dagegen war Benzol durch Nitrierung eines Vorlaufs der neutralisierten Lösung qualitativ mit Sicherheit nachzuweisen.

B. Asymmetrische Diacyl-peroxyde.

p-Phenylbenzoyl-benzoyl-peroxyd.

Zur Acetonlösung von p-Phenyl-benzoylchlorid wurde unter gutem Umrühren und bei Eiskühlung etwas mehr als die berechnete Menge des Na-Salzes von Benzopersäure in wäßriger Lösung zugetropft. Der Gehalt dieser Lösung war jodometrisch ermittelt. Das sich abscheidende gemischte Peroxyd wurde, wie vorher beschrieben, von anhaftender Säure befreit und nach dem Trocknen (Rohausbeute 90 Proc. d. Th.) aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 140°, fast ohne Zersetzung. Man kann die Substanz auch aus ihrer Benzollösung durch Petroläther zur Krystallisation bringen. Das Peroxyd verpufft beim raschen Erhitzen.

0,1774 g Subst.: 10,90 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung (bzw. $Na_2S_2O_3$). Ber. 11,15 ccm.

Zersetzung in Toluol. Sie erfolgt schon bei 75°. 1,9766 g des Peroxyds (0,0062 Mol) wurden in 20 ccm Toluol in der üblichen Weise auf diese Temperatur gebracht, die allmählich auf 100° gesteigert wurde. Nach 12 Stunden fand man in der Vorlage 0,00664 Mol = 107 Proc. an CO_2. Zur Neutralisation der entstandenen Säure wurden 40,5 ccm $^n/_{10}$-KOH gebraucht, das sind 65,3 Proc. der Theorie. Die verdünnte Lösung schied beim Ansäuern 0,55 g (trocken) einer Säure ab, die für diese Menge 27,7 ccm $^n/_{10}$-KOH verbrauchte, für *p-Phenyl-benzoesäure* ber. 27,8 ccm. Aus dem Filtrat wurde die darin gelöste *Benzoesäure* mit Äther

Digitized by Google

extrahiert. Es waren 0,15 g, die bei der Titration 12,5 ccm $^n/_{10}$-KOH verbrauchten, ber. 12,3.

Bei der Dampfdestillation des neutralen Anteils gingen 0,65 g eines im Kältegemisch erstarrenden Gemisches von *Biphenyl* und *p-Methyl-biphenyl* über. Durch mehrtägige Oxydation mit verdünnter Salpetersäure[1]) wurde der durch Beteiligung des Toluols entstandene Kohlenwasserstoff zu *p-Phenylbenzoesäure* (Schmelzp. 207—215°) umgewandelt und gleichzeitig das Biphenyl vollkommen rein gewonnen.

Der Esteranteil (etwa 1 g), der von den flüchtigen Kohlenwasserstoffen befreit war, wurde, wie schon mehrfach beschrieben, verseift. In der gleichen Weise wie oben wurde das Säuregemisch getrennt in 0,21 g *p-Phenyl-benzoesäure* (Verbrauch 11,0 ccm $^n/_{10}$-KOH statt 10,6) und die 1,9 ccm $^n/_{10}$-KOH entsprechende Menge *Benzoesäure* (= 0,023 g, Schmelzp. 115°).

Auch hier war es nicht möglich, den neutralen Anteil des verseiften Estergemisches chemisch festzulegen. Phenole waren auch wieder am Geruch erkennbar.

Stellt man die isolierten Mengen von den beiden Säuren zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

	Phenylbenzoesäure		Benzoesäure	
Als freie Säure	0,55 g	44,7 Proc.	0,15 g	24,2 Proc.
Aus Ester . .	0,21	17,1 „	0,023	3,0 „
Zusammen . .	0,76 g	61,8 Proc.	0,173 g	27,2 Proc.

Es sind also 89 Proc. der Theorie an Säuren entstanden, im molekularen Verhältnis 2,3 mal soviel p-Phenylbenzoesäure als Benzoesäure. Zu beachten ist ferner, daß an der Esterbildung die Benzoesäure kaum beteiligt ist.

p-Chlorbenzoyl-benzoyl-peroxyd.

Darstellung durch langsames Hinzufügen der wäßrigen Lösung von benzopersaurem Na zur Acetonlösung von p-Chlorbenzoylchlorid. Ausbeute 80—90 Proc. Das Peroxyd ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, läßt sich aber aus wenig Alkohol oder Benzol-Petroläther gut umkrystallisieren. Tafeln vom Schmelzp. 85°.

0,2431 g macht. die 17,3 ccm $^n/_{10}$ entspr. Menge Jod frei. Ber. 17,6 ccm.

[1]) Soc. 29, 18 (1876).

Digitized by Google

Die Lösung von 4,8053 g (0,0174 Mol) in 50 ccm Benzol wurde 12 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei entstanden 0,0147 Mol CO_2 = 85 Proc. Zur Neutralisation der gebildeten Säuren wurden 100,0 ccm $^n/_{10}$-KOH gebraucht = 57,5 Proc.

Zur Trennung wurden die ausgefällten Säuren mit Wasser ausgekocht. Es hinterblieben 0,6 g *p-Chlorbenzoesäure* (Schmelzp. 225 bis 232°, nach Umkrystallisation aus Alkohol 235°). Aus dem erkalteten Filtrat wurden noch 0,26 g der gleichen Säure (Schmelzp. 220—226°, Titration: 16,7 ccm $^n/_{10}$-KOH statt 16,5 ccm) isoliert, im ganzen 0,86 g Chlorbenzoesäure = 55 ccm $^n/_{10}$-KOH. Die *Benzoesäure*, deren Menge 45 ccm $^n/_{10}$-KOH (100—55) entsprach, wurde durch Ausäthern isoliert. 0,45 g vom Schmelzp. 119° wurde nach einmaliger Krystallisation aus Wasser rein erhalten.

Der Inhalt der entsäuerten Benzollösung wurde nach Entfernung des Lösungsmittels mit Dampf destilliert. Es gingen 0,8 g *Biphenyl* über (aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 70°), das *Chlor-biphenyl* enthielt.

Der Rückstand wurde verseift, die entstandenen Säuren verbrauchten 53,4 ccm $^n/_{10}$-KOH. Sie wurden wie oben getrennt in 38,3 ccm $^n/_{10}$-Chlorbenzoesäure (0,587 g) und 15,1 ccm $^n/_{10}$-Benzoesäure (0,18 g).

Als neutraler Anteil hinterblieb ein brauner Rückstand, dem durch Äther außer nicht definierten Substanzen *p-Chlor-biphenyl* entzogen wurde. Es wurde im Vakuum destilliert; dabei gingen 0,55 g über, die, aus Alkohol umkrystallisiert, nicht ganz scharf bei 66—69° (Schmelzpnnkt von p-Chlor-biphenyl 75°) schmolzen. Eine Cl-Bestimmung zeigte, daß das Präparat *biphenyl*-haltig war.

4,386 mg Subst.: 3,00 mg AgCl.

$C_{12}H_9Cl$ Ber. Cl 18,82 Gef. Cl 16,92.

An Säuren wurde isoliert:

	p-Chlorbenzoesäure		*Benzoesäure*	
frei . . .	0,86 g	31,6 Proc.	0,55 g	25,8 Proc.
aus Ester .	0,59	22 „	0,18	8,6 „
zusammen .	1,45 g	53,6 Proc.	0,73 g	34,4 Proc.

Es sind also neben 85 Proc. CO_2 88 Proc. Säuren (teils frei, teils als Ester) gebildet worden, dabei rund das 1,5fache an der chlorierten Säure. Im Einklang damit ist mehr Biphenyl als Chlorbiphenyl entstanden.

p-Anisoyl-benzoyl-peroxyd.

Aus Natrium-perbenzoat und Anissäurechlorid. Ausbeute 60 Proc. der Theorie. Große Krystalle aus wenig Chloroform und Petroläther. Schmelzp. 73—74°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Verpufft beim Erhitzen.

Digitized by Google

0,2175 g Subst.: 15,8 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$. Ber. 16,0 ccm.

Die Lösung von 4,8804 g Peroxyd (0,01794 Mol) in 50 ccm *Benzol* wurde 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde 0,01733 Mol = 98,8 Proc. der Theorie an CO_2 entwickelt.

Zur Neutralisation der Säuren verbrauchte man 119,4 ccm $^n/_{10}$-KOH. Sie wogen 1,7 g und 0,2371 g des trocknen Gemisches wurde von 16,3 ccm $^n/_{10}$-KOH neutralisiert. Danach besteht das Gemisch aus 81 Proc. *Anissäure* und 19 Proc. *Benzoesäure.*

Mit Petroläther lassen sich die beiden Säuren ziemlich gut voneinander trennen. Von 1,3 g der Mischung blieben nach mehrmaligem Auskochen mit Petroläther 0,9 g so gut wie reine Anissäure (Schmelzpunkt 178—180°) zurück, aus dem Extrakt wurden mit Hilfe der geringeren Löslichkeit in Wasser nach 0,05 g isoliert.

Bei der nachfolgenden Dampfdestillation wurde 0,5 g flüchtige Substanz übergetrieben. Es war ein Gemisch von *Biphenyl* und *p-Methoxy-biphenyl*, dessen Schmelzpunkt nicht höher als 50—55° gebracht werden konnte.

Nach der Verseifung des Rückstandes wurde eine Säuremenge von 0,841 g erhalten, die 56,0 ccm $^n/_{10}$-KOH entsprach. Für reine Anissäure würden 55,3 ccm erforderlich sein. Es sind also nur einige Proc. Benzoesäure dabei. Der neutrale Anteil des Verseiften lieferte bei der Dampfdestillation noch 0,35 g unreines *Biphenyl* (Schmelzp. 55—60°), die wohl bei der ersten Vornahme dieser Operation zurückgeblieben waren. Die Säuren, die zu 98 Proc. gebildet sind, bestehen zu 85 Proc. aus Anissäure.

Es wurden isoliert:

	Anissäure		Benzoesäure	
als freie Säure .	1,46 g	54 Proc.	0,28 g	13 Proc.
aus Estern . .	0,83	30,4 „	0,01	0,6 „
zusammen . .	2,29 g	84,4 Proc.	0,29 g	13,6 Proc.

Die Menge an Biphenyl ist, wie immer, geringer als die an Säuren. Hier beträgt sie nur 30,8 Proc. der theoretisch erforderlichen Menge, worin auch Methoxy-biphenyl enthalten ist.

p-Nitrobenzoyl-benzoyl-peroxyd.

Darstellung aus p-Nitrobenzoylchlorid und dem Na-Salz von Benzopersäure. Ausbeute 45 Proc. der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 113—115° (unter Zers.).

0,1567 g Subst.: 10,7 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Ber. 10,9 ccm.

Die Lösung von 4,4312 g des Peroxyds (0,01544 Mol) in 45 ccm *Benzol* wurde 18 Stunden im Sieden gehalten. CO_2 = 0,013 Mol oder 84,2 Proc. der Theorie.

Zur Neutralisation der Säuren wurden 147,2 ccm $^n/_{10}$-KOH gebraucht, das entspricht 95,4 Proc. der Theorie. Die isolierten Säuren

Digitized by Google

wogen 2,3 g, bestanden also zu 80 Proc. aus p-Nitro-benzoesäure, zu 20 Proc. aus Benzoesäure. Die Benzoesäure wurde mit Petroläther abgetrennt und die beiden Säuren wurden dann in der üblichen Weise nachgewiesen.

Bei der Dampfdestillation des neutralen Anteils gingen 1,3 g *Biphenyl* (rund 70 Proc. der Theorie) über; die Substanz enthielt etwas p-Nitro-biphenyl, das bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol ungelöst blieb. Der Rückstand der Dampfdestillation wurde in Äther aufgenommen, nach Entfernung des Äthers kochte man mit Alkohol aus und isolierte nach dem Einengen der Lösung 0,6 g *p-Nitro-biphenyl* vom Schmelzp. 105—110°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt der reinen Verbindung, 113—114°, erreicht.

Es wurden erhalten:

		g	Proc.
CO_2		0,57	84,2
freie Säure		2,3	95,4
davon	Benzoesäure	0,46	20
	p-Nitro-benzoesäure	1,84	80
Biphenyl		1,3	55
NO_2-Biphenyl		0,6	19
harzige Substanz		0,6	
	insgesamt	5,37	

Bei dieser Reaktion kommt man dem Verlauf des RH-Prinzips praktisch am nächsten.

Cinnamoyl-benzoyl-peroxyd.

In der üblichen Weise dargestellt. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Schmelzp. 92—93° unter lebhafter Zersetzung.

0,1940 g Subst.: 14,2 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$. Ber. 14,48 ccm.

Bei der Spaltung von 2,0648 g in siedendem Benzol wurden 98 Proc. CO_2 entbunden, 15,8 ccm $^n/_{10}$-freie Säure gebildet. Aus der Verseifung des neutralen glasartigen Hauptproduktes wurde kein weiterer Einblick in den Verlauf der Reaktion gewonnen.

Benzoyl-acetyl-peroxyd.

1,8123 g des Peroxyds[1]) (0,01 Mol) wurden in 20 ccm *Benzol* gelöst und diese Lösung 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei entwich 0,0107 Mol CO_2 = 107 Proc. der für 1 Mol ber. Menge. Zur Neutralisation der entstandenen Säuren gebrauchte man 38,0 ccm $^n/_{10}$-KOH. Die Lösung der Salze wurde angesäuert und die Benzoesäure in Äther aufgenommen. Schmelzpunkt der rohen Säure 115°. Ihre Menge entsprach 32,0 ccm $^n/_{10}$-KOH, somit bleiben für Essigsäure 6 ccm.

[1]) Dargestellt nach Baeyer und Villiger, B. **33**, 1581 (1900).

Digitized by Google

Durch Dampfdestillation erhielt man 0,35 g *Biphenyl*, durch Verseifung des Neutralen noch 12 ccm $^n/_{10}$-Benzoesäure.

Bei einem 2. Ansatz von 1,0728 g in 10 ccm Benzol wurde das entstehende *Methan* aufgefangen, das bereits von Freer und Novy[1]) als Spaltprodukt des gemischten Peroxyds, und zwar in Xylol qualitativ und quantitativ nachgewiesen worden ist. Wir fanden 23 Proc. der Menge, die sich ergibt, wenn jedes zerfallende Mol Peroxyd 1 Mol CH_4 liefert. Die amerikanischen Autoren fanden bei höherer Spaltungstemperatur ungefähr 50 Proc.

Die Menge der isolierten Säuren beträgt bei uns nur 49,5 Proc. Bei der Zersetzung ist viel Verharzung eingetreten. Sicher ist aber, daß das CO_2 vorwiegend aus der Acetoxyl-Seite der Molekel herausgespalten worden ist.

Über die Haftfestigkeit des fünfwertigen Arsens am Pyridinkern;

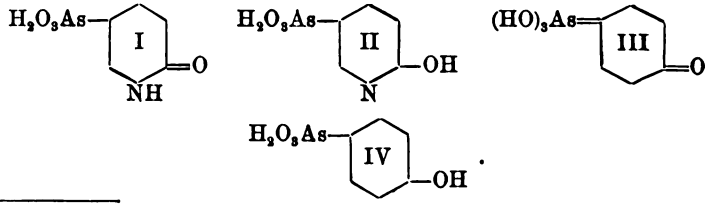
von *A. Binz, C. Räth* und *H. Maier-Bode.*

7. Mitteilung.[2]) Über Derivate des Pyridins.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 3. April 1930.)

In der vorigen Mitteilung wurde ausgeführt, daß die auf verschiedenen Wegen erhaltenen zwei Arsinsäuren der Formel $C_5H_4ON.AsO_3H_2$ wahrscheinlich tautomer sind und einerseits die *2-Pyridon-5-arsinsäure* (I), andererseits die *2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure* (II) darstellen.



[1]) Am. Chem. Jl. 27, 168 (1902).

[2]) VI. Mitteilung A. 478, 22 (1930).

Digitized by Google

I entsteht auf dem Diazowege oder durch kurz dauernde Arsensäureschmelze, II dagegen bei lang dauernder Arsensäureschmelze, wahrscheinlich gemischt mit I und davon nicht vollkommen trennbar.

Es ist von Interesse, diese Verbindungen noch näher zu charakterisieren, als in der vorigen Mitteilung geschehen, und sie mit der scheinbar ähnlichen p-Oxy-phenylarsinsäure zu vergleichen, die ebenfalls in zwei verschiedenen Formen vorkommt, denen die chinoide (III) und die benzoide Struktur (IV) zugeschrieben wird.[1])

Der Vergleich an Hand der vorigen Mitteilung zeigt zunächst, daß in der Pyridinreihe beide Arsinsäuren recht stabil sind; erst bei hoher Temperatur, langer Schmelzdauer und Gegenwart von Pyridin wandelt sich I in II um, ohne daß die rückläufige Umwandlung gelungen wäre. Im Gegensatz dazu lassen sich III und IV leicht ineinander überführen.

Es wurde nun das Verhalten von I und II gegen *Wasser* untersucht. Die freien Säuren I und II und ihre Mono- und Dinatriumsalze unterscheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur durch ihre *Löslichkeit*, bei höheren Wärmegraden durch die Haftfestigkeit der AsO_3H_2-Gruppe.[2])

Bei achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf 170° waren die Procentzahlen des Zerfalles unter Abspaltung von Arsensäure:

	I	II
freie Säure . . .	13,6	Spuren
Mono-Na-Salz . .	10,5	Spuren
Di-Na-Salz . . .	87,6	11,0

[1]) G. Gilta, C. 1927, II, 245; vgl. Benda u. Bertheim, B. 44, 3445 (1911).

[2]) Bei den Aufschlüssen nach Carius macht man die Erfahrung, daß die Haftfestigkeit von Arsen an Kohlenstoff alle Grade aufweist. Am labilsten dürfte die Allyl-arsinsäure sein, die nach H. Ritz Deutsche medizin. Wochenschr. 1927, Nr. 49) in der Wärme zu Allylalkohol und arseniger Säure verseift wird, noch leichter bei Gegenwart von Mineralsäure. Schon Schwefelwasserstoff bewirkt Spaltung unter Bildung von Arsensulfid (Binz und Hartung). Für die Überlassung von Allylarsinsäure sind wir der Firma Hoffmann-la Roche, Niederlassung Berlin, zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Bei achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° zerfallen freie Säuren und Mono-natriumsalze höchstens spurenweise, das Di-Natriumsalz von I zu 17,1 Proc., das von II zu 6,4 Proc. Bei 130° zerfällt nur das Di-Natriumsalz von I (7,7 Proc.).

Am beständigsten ist also die 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure[1]), was damit übereinstimmt, daß sie in der Béchampschmelze die stabilere ist. Zwischen der Haftfestigkeit des Arsens bei den freien Säuren und den Mono-natriumsalzen ist kaum ein Unterschied, dagegen nimmt durch Einführung des zweiten Natriumatomes die Haftfestigkeit stark ab.

In jeder Weise anders verhält sich die *p-Oxy-phenyl-arsinsäure.*[2]) Sie zerfällt mit Wasser in viel kürzerer Zeit ($^1/_2$ Stunde) und bei niedrigerer Temperatur (130°) schon zu 57,9 Proc., dagegen nimmt hier durch Einführung der Natriumatome die Stabilität zu: das Mono-Natriumsalz zerfällt unter den genannten Bedingungen zu 33,9 Proc., das Di-Natriumsalz, welches bei unseren Arsinsäuren relativ leicht Arsensäure abspaltet, zerfällt nur zu 0,57 Proc. Ähnlich verhalten sich die p-Amino-phenyl-arsinsäure und ihre Salze.[3])

Arsinsäuren I und II und ihre Mono-Natriumsalze sind also gegen überhitztes Wasser von außergewöhnlicher Beständigkeit.[4]) Man kann dies darauf zurückführen, daß die AsO_3H_2-Gruppe salzartig an den tertiären Stickstoff gebunden ist, und dadurch eine Stabilität des Moleküles er-

---

[1]) Mit dieser Bezeichnung meinen wir hier und im folgenden nicht die reine Säure, da wahrscheinlich immer auch etwas Säure I beigemengt ist.

[2]) E. Schmitz, B. 47, 363 (1914). Zu dieser Zeit war die von Gilta beobachtete Isomerie noch nicht bekannt. Schmitz dürfte mit der durch Diazotieren von p-Amino-phenyl-arsinsäure dargestellten Verbindung gearbeitet haben, da diese bequemer erhältlich ist als die durch Verschmelzen von Phenol mit Arsensäure entstehende. Ob hier III oder IV vorliegt, läßt sich nicht entscheiden.

[3]) Schmitz, a. a. O.

[4]) Praktisch folgt daraus die Möglichkeit der Sterilisation vor der therapeutischen Verwendung.

Digitized by Google

reicht wird, die erst Einbuße erleidet, wenn durch Einführung von zwei Natriumatomen jene Bindung gelöst ist.

Der Vergleich der Arsinsäuren I, II, III und IV wurde weiter auf die Frage nach der relativen *Haftfestigkeit des Arsens gegen Salpetersäure und gegen Brom* ausgedehnt. Es zeigte sich, daß die Erscheinungen in der Pyridinreihe auch hier andere sind als in der Benzolreihe.

p-Oxy-phenyl-arsinsäure ist bekanntlich gut nitrierbar, gibt aber mit Brom nur Tribromphenol.[1]) Das Arsen zeigt also nur beim Nitrieren Haftfestigkeit.

Im Gegensatz dazu ist 2-Pyridon-5-arsinsäure mit guter Ausbeute sowohl nitrierbar[2]) als auch bromierbar.[3]) Das Arsen bleibt bei beiden Reaktionen am Kern; nur mit einem Überschuß von Brom entsteht 3,5-Dibrom-2-pyridon.

2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure läßt sich mit Erfolg weder nitrieren noch bromieren. Man erhält beim Bromieren schwer trennbare Gemische von unveränderter Ausgangssubstanz und Umsetzungsprodukten zweifelhafter Beschaffenheit. Bei Steigerung der Brommenge entsteht nur wenig 3,5-Dibrom-2-pyridon, der Hauptsache nach scheint Bildung flüchtiger Bromverbindungen unter Aufspaltung des Kernes stattzufinden. Dieser große Bromverbrauch scheint auf primärer Addition des Halogens zu beruhen, wie es von Enolen bekannt ist.[4])

Beim Nitrieren der Arsinsäure II wurden in geringer Ausbeute zwei verschiedene Nitro-arsinsäuren erhalten, deren eine mit dem Nitrierungsprodukt von I identisch ist, während in der anderen vielleicht die tautomere Verbindung vorliegt.

Die Arsinsäuren I, II und III bzw. IV verhalten sich also chemisch ganz verschieden. Das gilt auch für ihre biologische Wirkung.[5]) p-Phenolarsinsäure, als Alkalisalz

---

[1]) Bertheim, B. 41, 1854 (1908). Vgl. die Schwierigkeiten beim Halogenisieren der p-Amino-phenyl-arsinsäure, Bertheim, B. 43, 529 (1910).

[2]) Binz, Räth u. Urbschat, A. 475, 140 (1929).

[3]) Binz u. Räth, A. 455, 136 (1927).

[4]) K. H. Meyer, A. 380, 213 (1911).

[5]) Einzelheiten sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Digitized by Google

bei der Maus subcutan angewendet[1]), ist etwa sechsmal so giftig wie Säure II, etwa zehnmal so giftig wie Säure I.

Indirekt im Zusammenhang mit den bisher behandelten Fragen wurde schließlich noch eine andere aufgeworfen: Äußert sich die Haftfestigkeit des fünfwertigen Arsens in Säuren I und II auch in der Weise, daß Arsen leicht an den Pyridinkern tritt? Es scheint da Parallelität zu bestehen, denn die Béchampschmelze gelingt in der Pyridinreihe mit relativ befriedigender Ausbeute[2]), während sie in der aromatischen Reihe gering ist. Im Einklang damit haben wir gefunden, daß am Pyridinkern auch Jod mit Ausbeuten von 25—30 Proc. durch Arsen ersetzt werden kann. Wir erhielten so aus 5-Jod-2-pyridon und Alkaliarsenit bei Gegenwart von Kupfersalz[3]) die 2-Pyridon-5-arsinsäure und aus 3-Brom-5-jod-2-pyridon in entsprechender Weise die 3-Brom-2-pyridon-5-arsinsäure.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Versuchsteil.

Natriumsalze der tautomeren Arsinsäuren.

Mono-natriumsalz der 2-Pyridon-5-arsinsäure. 10,95 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, in 50 ccm reinster n-Natronlauge gelöst, werden eingegossen in 500 ccm absoluten Alkohol. Die Fällung der in Nadeln krystallisierenden Substanz wird durch Zusatz von 250 ccm Äther quantitativ. Nach zweitägigem Trocknen bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd wird mitunter wasserfreie Substanz erhalten, während in anderen Fällen Spuren von Feuchtigkeit anhaften.

Die Bestimmung des Natriums geschah im Platintiegel durch zweimaliges langsames Abdampfen mit je 2 ccm Brom und 2 ccm

[1]) P. Ehrlich, B. 42, 28 (1909).

[2]) Vgl. Binz, Räth, Maier-Bode, a. a. O.

[3]) Über den Austausch von Brom am Benzolkern gegen Arsen vgl. Rosenmund, B. 54, 438 (1921).

Digitized by Google

Wasser, Zugabe von 0,5 g Hydrazinsulfat[1]), zweimaliges Abdampfen mit je etwa 15-proc. Salzsäure und schließlich mit konz. Schwefelsäure.

Präp. I. 0,3776 g Subst.: 16,1 ccm $^1/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2288 g Subst.: 0,1463 g $Mg_2As_2O_7$.

Präp. II. 0,2358 g Subst.: 11,1 ccm N (19°, 766 mm). — 0,2789 g Subst.: 0,0779 g Na_2SO_4.

$C_5H_5O_4NAsNa$	Ber.	N 5,81	As 31,10	Na 9,54
	Gef. I	„ 5,97	„ 30,87	„ —
	„ II	„ 5,55	„ —	„ 9,07.

Dinatriumsalz der 2-Pyridon-5-arsinsäure.

10,95 g 2-Pyridon-5-arsinsäure in 50 ccm 2 n-Natronlauge wurden wie oben aufgearbeitet.

0,2031 g Subst.: 8,9 ccm N (18°, 776 mm). — 0,2517 g Subst.: 0,1273 g Na_2SO_4.

$C_5H_4O_4NAsNa_2$ Ber. N 5,33 Na 17,49 Gef. N 5,24 Na 16,38.

Mononatriumsalz der 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure
(gemischt mit dem Tautomeren).

10,95 g des aus 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure und wenig 2-Pyridon-5-arsinsäure bestehenden Gemisches in 50 ccm n-Natronlauge wurden wie oben aufgearbeitet.

0,3399 g Subst.: 13,35 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2738 g Subst.: 0,0715 g Na_2SO_4.

$C_5H_5O_4NAsNa$ Ber. N 5,81 Na 9,54 Gef. N 5,50 Na 8,65.

Dinatriumsalz der 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure
(gemischt mit dem Tautomeren).

10,95 g des tautomeren Arsinsäuregemisches in 50 ccm 2-n-Natronlauge wurden wie oben aufgearbeitet.

0,3006 g Subst.: 10,95 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2822 g 0,1426 g Subst.: Na_2SO_4.

$C_5H_4O_4NAsNa_2$ Ber. N 5,33 Na 17,49 Gef. N 5,10 Na 16,36.

Löslichkeit der tautomeren Arsinsäuren und ihrer Salze.[2])

	g in 100 ccm Wasser
2-Pyridon-5-arsinsäure	1,5
Mono-Na-Salz	51
Di-Na-Salz	37,7
2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure	2
Mono-Na-Salz	20,0
Di-Na-Salz	28,6

[1]) Jannasch u. Seidel, C. 1915, I, 704.

[2]) Arbeitsverfahren vgl. in der Dissertation von A. Wegener, eingereicht Berlin 1930.

Digitized by Google

Bestimmung der Haftfestigkeit des Arsens in überhitztem Wasser.

Vorversuche und Arbeitsverfahren.

Keine der beiden Arsinsäuren gibt, in Wasser gelöst, in der Kälte einen Niederschlag mit Magnesiamixtur, was mit den Erfahrungen bei den Phenylarsinsäuren übereinstimmt. Es war also von vorneherein wahrscheinlich, daß die analytische Ermittlung der beim Erhitzen mit Wasser abgespaltenen Arsensäure durch Fällung mit Magnesiamischung ohne erhebliche Fehler gelingen werde.[1]) Trotzdem aber erschien es angezeigt, durch Vorversuche festzustellen, ob die quantitative Bestimmung der Arsensäure nicht etwa doch durch die Anwesenheit einer unserer Arsinsäuren oder des etwa abgespaltenen 2-Pyridons in ungünstiger Weise beeinflußt werde. Zu diesem Zweck wurden bekannte Mengen von Arsensäure einerseits bei Gegenwart von 2-Pyridon-5-arsinsäure, andererseits von Pyridon und schließlich bei Anwesenheit beider Substanzen durch Fällung mittels Magnesiamixtur quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse[2]) zeigten, daß die Fällung der Arsensäure durch die Zusätze nicht beeinflußt wird. Es gilt dies allerdings nur für die unten angegebene Verdünnung. Bei größerer Konzentration wurden teilweise amorphe Niederschläge erhalten, welche die Magnesiumsalze der Arsinsäuren einzuschließen scheinen.

Zur Bestimmung der Haftfestigkeit wurde $^1/_{200}$ Mol Substanz (d. i. 1,095 g Arsinsäure, 1,205 g Mono-Na-Salz, 1,315 g Di-Na-Salz) mit 20 ccm Wasser im verschlossenen Bombenrohr in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur (Thermoregulator) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Bombeninhalt mit Wasser auf 250 ccm verdünnt. Hiervon wurden 100 ccm abgenommen und mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Nach Zugabe von 6 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Magnesiamischung wurden 2,5-proc. Ammoniaklösung bis zur Rotfärbung von Phenolphtalein und nach einigem Stehen noch weitere 90 ccm davon zugegeben, sodann wie üblich weiterverfahren.

Die Messung der Haftfestigkeit des Arsens erfolgte nach zwei-, vier- und achtstündigem Erhitzen auf 130°, 150° und 170°. Alle Versuche wurden doppelt ausgeführt. Die Mengen der abgespaltenen Arsensäure in mg $Mg_2As_2O_7$ finden sich größtenteils in der Dissertation von Wegener und sind in den Tabellen I und II auf Procente abgespaltenen Arsens umgerechnet. Bei 130° wurde nur das Di-Natriumsalz der 2-Pyridonarsinsäure zersetzt, nicht die übrigen Verbindungen. Aus diesem Grunde kommt eine Spalte betreffs der Versuche bei 130° nur einmal (Tab. I) vor.

---

[1]) Vgl. E. Schmitz, a. a. O.

[2]) Analytische Einzelheiten vgl. in der Dissertation von Wegener.

Digitized by Google

Tabelle I.

Aus 2-Pyridon-5-arsinsäure als Arsensäure abgespaltenes As in Procenten des ursprünglich vorhandenen.

	Freie Säure		Mono-Na-Salz		Di-Na-Salz		
Temp.	150°	170°	150°	170°	130°	150°	170°
2 Stdn.	0	Spur	0	0	Spur	5,0	27,2
4 „	0	4,0	0	2,7	5,1	11,2	67,9
8 „	Spur	13,6	Spur	10,5	7,7	17,1	87,6

Tabelle II.

Aus 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure als Arsensäure abgespaltenes As in Procenten des ursprünglich vorhandenen

	Freie Säure		Mono-Na-Salz		Di-Na-Salz	
Temp.	150°	170°	150°	170°	150°	170°
2 Stdn.	0	0	0	0	0	0
4 „	0	Spur	0	0	Spur	5,3
8 „	Spur	Spur	0	Spur	6,4	11,0

Bromierung der tautomeren Arsinsäuren.

Die Darstellung von *3-Brom-2-pyridon-5-arsinsäure* ist bereits beschrieben worden.[1]) Mit dem Doppelten der dort genannten Brommenge entsteht *3,5-Dibrom-2-pyridon.*

11 g ($^1/_{20}$ Mol) *2-Pyridon-5-arsinsäure* wurden in 75 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig heiß gelöst, bei etwa 30° unter Schütteln tropfenweise mit 16 g Brom ($^1/_{10}$ Mol) versetzt und 12 Stunden stehengelassen, wobei das Brom fast völlig verbraucht wurde. Ein Teil des Reaktionsproduktes schied sich aus, ein anderer beim Neutralisieren mit Natronlauge, wobei sich die Lösung tief dunkelgrün färbte. Aus heißem Wasser farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 207°, die mit dem durch Bromieren von 2-Pyridon erhaltenen *3,5-Dibrom-2-pyridon*[2]) identisch sind. Ausbeute 8 g.

[1]) Binz u. Räth, A. 455, 136 (1927).
[2]) Königs u. Geigy, B. 17, 591 (1884).

Digitized by Google

0,2674 g Subst.: 10,90 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2213 g Subst.: 0,3284 g AgBr.

$C_5H_3ONBr_2$ Ber. N 5,54 Br 63,21 Gef. N 5,71 Br 63,15.

Die Mutterlauge ergab nach Entfärben mit Tierkohle und Erwärmen mit Salzsäure, unterphosphoriger Säure und etwas Jodwasserstoff Arsen, aber keine Arsenoverbindung.

Im Gegensatz zur 2-Pyridon-5-arsinsäure läßt sich die *2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure*[1]) nur zum geringen Teil in eine bromhaltige Arsinsäure überführen:

11 g ($^1/_{20}$ Mol) des aus 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure und wenig 2-Pyridon-5-arsinsäure bestehenden Tautomerengemisches wurden in 75 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig heiß gelöst und bei etwa 30° mit 8 g ($^1/_{20}$ Mol) Brom unter Schütteln tropfenweise versetzt. Nach Verdünnen mit Wasser auf etwa 300 ccm und Zugabe von 20 ccm konz. Salzsäure wurde mit 20 ccm 50-proc. unterphosphoriger Säure und etwas Jodwasserstoff kalt zur Arsenoverbindung reduziert. Diese ergab nach Aufoxydation mit verdünntem Wasserstoffperoxyd und Einengen der Oxydationslösung im Vakuum ein weißes, krystallines Produkt, das beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser in folgende Anteile zerlegt wurde:

1.	1,0 g	Schmelzp.	245—249°	Gef. Br	23,11 N 5,13
2.	1,4 g	„	242°	„ „	7,82 „ 5,76
3.	3,5 g	„	210—212°	„ „	3,18 „ 6,14
4.	0,9 g	„	215—220°	„ Spuren von Brom.	

Alle vier Anteile erwiesen sich durch die Überführbarkeit in bromhaltige Arsenoverbindungen als Gemische einer Mono-bromarsinsäure mit unverändertem Ausgangsmaterial. Der Gehalt an Monobromarsinsäure (Ber. Br 26,82, N 4,70) nimmt von 1—4 stetig ab, während der Gehalt an Ausgangssubstanz (Ber. N 6,40) entsprechend zunahm.

Eine völlige Trennung der bromhaltigen Arsinsäure vom Ausgangsmaterial gelang nicht. Es ließ sich deshalb nicht entscheiden, ob das Bromierungsprodukt identisch war mit der aus 2-Pyridon-5-arsinsäure erhaltenen 3-Brom-2-pyridon-5-arsinsäure (s. o.) oder ob etwa die tautomere Verbindung vorlag.

Eine Probe des Filtrates von der Arsenoverbindung ergab beim Erwärmen Ausscheidung von Arsen, was auf Abspaltung von Arsensäure bei der Bromierung schließen läßt. Das Filtrat von der Arsenoverbindung ergab nach Neutralisieren und Einengen im Vakuum 0,5 g 3,5-Dibrom-2-pyridon, Schmelzp. 207°, die Mischschmelze mit der oben beschriebenen Substanz ergab keine Schmelzpunktsdepression.

---

[1]) Binz, Räth, Maier-Bode, A. 478, 22 (1930).

Digitized by Google

Als die Bromierung mit 16 g Brom statt mit 8 g (s. o.) wiederholt wurde, schied sich nach 12-stündigem Stehen nichts aus, obgleich das Brom fast völlig verbraucht worden war. Beim Neutralisieren mit Natronlauge wurden nur 1,2 g *3,5-Dibrom-2-pyridon* erhalten, das aus Wasser umkrystallisiert den Schmelzp. 207° zeigte und mit der oben beschriebenen Substanz durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Das Filtrat gab nach Entfärben mit Tierkohle und Zusatz von Salzsäure mit unterphosphoriger Säure und etwas Jodwasserstoff in der Kälte keine Arsenoverbindung, in der Hitze nur Arsen. Es ist also Arsensäure aus der Arsinsäure abgespalten worden; diese Reaktion dürfte mit einer Ringsprengung verbunden sein, wie sich an dem süßlichen Geruch der neutralisierten Reaktionsflüssigkeit erkennen ließ, der von aliphatischen Bromverbindungen herrühren dürfte. Auf eine Isolierung dieser Spaltprodukte des Pyridinkernes wurde verzichtet.

Nitrierung der tautomeren Arsinsäuren.

Die Nitrierung der *2-Pyridon-5-arsinsäure* ist bereits beschrieben worden.[1])

10 g des aus *2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure* und wenig 2-Pyridon-5-arsinsäure bestehenden Tautomerengemisches wurden, in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst, portionsweise unter Schütteln mit 12,5 g roter rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde in 120 ccm Wasser gegossen. Die nach eintägigem Stehen auf Eis ausgeschiedenen hellgelben, stark glänzenden Krystallblättchen erwiesen sich als identisch mit der aus 2-Pyridon-5-arsinsäure auf dem gleichen Wege dargestellten Substanz, die Ausbeute betrug aber hier nur 2,5 g (21 Proc. der Theorie) gegen 75 Proc. in jenem Falle.

7,710 mg Subst.: 0,731 ccm N (21°, 752 mm). — 0,2213 g Subst.: 0,1289 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_6O_6N_2As$ Ber. N 10,63 As 28,39 Gef. N 10,89 As 28,12.

Das Filtrat ergab mit 15 ccm unterphosphoriger Säure eine Arsenoverbindung, aus der durch Oxydation mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd und Einengen im Vakuum 2,4 g einer Arsinsäure erhalten werden, die in orangegelben, mattglänzenden Blättchen krystallisiert und sich in Wasser und verdünnten Säuren leichter löst als die 3-Nitro-2-pyridon-5-arsinsäure. Beide Arsinsäuren zeigen bis 250° keinen

[1]) Binz, Räth, Urbschat, A. 475, 140 (1929).

Digitized by Google

Schmelzpunkt und verpuffen beim Erhitzen an der Luft. In der leichter löslichen Substanz dürfte die *3-Nitro-2-oxypyridin-5-arsinsäure* vorliegen.

7,496 mg Subst.: 0,713 ccm N (23°, 754 mm). — 0,1955 g Subst.: 0,1142 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_5O_6N_2As$ Ber. N 10,63 As 28,39 Gef. N 10,83 As 28,20.

Darstellung der 2-Pyridon-5-arsinsäure aus 5-Jod-2-pyridon.

22,1 g 5-Jod-2-pyridon, in 50 ccm 2 n-Kalilauge gelöst, wurden mit einer Lösung von 15 g arseniger Säure und 25,5 g Ätzkali in 75 ccm Wasser bei Gegenwart von 2 g Kupfervitriol 20 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Während der Reaktion entwich Ammoniak, was auf teilweise Sprengung des Pyridinkerns deutet. Es wurde mit Tierkohle aufgekocht, filtriert, mit Salzsäure angesäuert, von geringen Mengen des nach Erkalten ausgeschiedenen unveränderten 5-Jod-2-pyridons abfiltriert und mit 20 ccm unterphosphoriger Säure zur Arsenoverbindung reduziert. Diese ergab nach Reoxydation mit verdünntem Wasserstoffperoxyd und Einengen bis zur beginnenden Krystallisation 6,6 g (30 Proc. d. Th.) einer Arsinsäure, die an dem fehlenden Schmelzpunkt und der Analyse als *2-Pyridon-5-arsinsäure* erkannt wurde.

0,2879 g Subst.: 12,9 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2085 g Subst.: 0,1470 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_6O_4NAs$ Ber. N 6,40 As 34,23 Gef. N 6,27 As 34,03.

In entsprechender Weise lassen sich andere Arsinsäuren der Pyridinreihe durch Erhitzen von Halogen-Pyridinen mit Trikaliumarsenit herstellen; so ergaben z. B. 15 g *3-Brom-5-jod-2-pyridon* in 50 ccm 1 n-Kalilauge bei 15-stündigem Kochen mit 4 g arseniger Säure, 8,5 g Ätzkali und $^1/_2$ g Kupfervitriol in 25 ccm Wasser und Aufarbeitung wie oben 3,7 g = 25 Proc. der theoretischen Ausbeute an *3-Brom-2-pyridon-5-arsinsäure*, die sich mit dem durch Bromierung der 2-Pyridon-5-arsinsäure erhaltenen Präparat (s. o.) als identisch erwies.

0,2133 g Subst.: 0,1353 g AgBr.

$C_5H_5O_4NBrAs$ Ber. Br 26,82 Gef. Br 27,00.

Digitized by Google

Notiz zur Kenntnis des vermeintlichen Hexaphenylacetons;

von *W. Schlenk* und *Ernst Bergmann.*

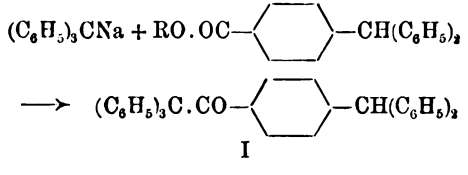
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 5. April 1930.)

Wir haben in unserer letzten Veröffentlichung[1]) über die Reaktion zwischen Triphenylmethylnatrium und Triphenylacetylchlorid berichtet, die uns zu einem Körper führte, in welchem wir nach seiner Bildungsweise und Zusammensetzung Hexaphenylaceton vermuteten:

$$(C_6H_5)_3CNa + Cl.CO.C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C.CO.C(C_6H_5)_3.$$

Eine Wiederholung und Erweiterung unserer Versuche führte Wieland und Kloß[2]) zur Erkenntnis, daß das Reaktionsprodukt nicht, wie wir vermuteten, Hexaphenylaceton, sondern p-Triphenylacetyl-triphenylmethan (I) darstellt.[3]) Die Richtigkeit dieser auf ein Abbauverfahren (Spaltung mittels Alkali) gegründeten Wielandschen Deutung der Substanz hat uns nunmehr folgende Synthese erwiesen: Durch Umsetzung von p-Benzhydryl-benzoesäuremethylester mit Triphenylmethylnatrium



I

erhielten wir die gleiche Verbindung wie bei der Reaktion zwischen Triphenylacetylchlorid und Triphenylmethylnatrium.

[1]) A. **461**, 10 (1928).

[2]) A. **470**, 201, und zwar 208, 220 (1928).

[3]) Auf Grund eines Versehens in den Aufzeichnungen unserer Mitarbeiterin Celina Bresiewicz haben wir den Schmelzpunkt der fraglichen Substanz fälschlich zu 80—81° statt zu 180—181° angegeben.

Digitized by Google

6 g Säure wurden mit 2 g Diazomethan in ätherischer Lösung verestert. Der Ester erstarrte beim Abdampfen des Äthers und Anreiben und wurde aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 77°, die zur Analyse bei 55° (siedendes Aceton) getrocknet wurden.

0,1174 g Subst.: 0,3585 g CO_2, 0,0623 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_2$ Ber. C 83,4 H 6,0 Gef. C 83,3 H 5,9.

2,2 g Ester wurden zu der aus 2 g Triphenylchlormethan in der üblichen Weise erhaltenen Lösung von Triphenylmethyl-natrium gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich weinrot und schied beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Gefäß bald prächtige glasklare Krystalle aus, die nach 12 Stunden abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Eine weitere geringe Menge dieser Substanz wurde beim Eindampfen des ätherischen Filtrats und Anreiben des Rückstands mit Aceton erhalten. Die Substanz schmolz bei 180—181° und behielt diesen Schmelzpunkt beim Zumischen des aus Triphenylmethylnatrium und Triphenylacetylchlorid gewonnenen Produktes. Letzteres wurde vor der Verwendung zur Mischprobe gleichfalls durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt, nachdem durch Auflösen in hochsiedendem Benzin (Siedep. 120—130°) und Abdampfen eine Abtrennung von unvermeidlichen Triphenylmethyl-peroxyd-Resten erzielt worden war.

Einwirkung von Jod auf das „Ketyl" von I.

Die Natriumverbindung wurde in der früher von uns angegebenen Weise dargestellt und mit einer benzolischen Jodlösung bis zum Bestehenbleiben der Jod-Farbe versetzt. Dann wurde mit Wasser und Thiosulfatlösung durchgeschüttelt, schnell getrocknet und filtriert. Bei kurzem Stehen der Lösung schied sich ein krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wurde. Eine weitere Portion desselben Körpers wurde erhalten, indem das Benzol abgedampft, der Rückstand mit Äther angerieben und abgesaugt wurde. Aus Dioxan prächtige Krystalle, die bei 200—201° zu einer rubinroten Flüssigkeit unter schwacher Gasentwicklung schmolzen. Es lag in ihnen

Digitized by Google

das Peroxyd des Athans IV vor, und zwar, wie die Analyse zeigt, in Form seiner Dioxanverbindung. Trocknung bei 55° (siedendes Aceton).

4,512 mg Subst.: 14,265 mg CO_2, 2,46 mg H_2O.

$C_{78}H_{58}O_4 + C_4H_8O_2$ Ber. C 85,9 H 5,8 Gef. C 86,2 H 6,1.

Einwirkung von Triphenylmethylnatrium auf das Keton I.

Die Reaktion wurde unter Anwendung eines kleinen Überschusses an Keton ausgeführt. Dabei war zwar die Umsetzung nicht vollständig, aber die Anwendung von viel überschüssigem Triphenylmethylnatrium verbot sich deshalb, weil die Gefahr zufälligen Auftretens von Triphenylmethyl mit der angewandten Menge Natriumverbindung wächst.

Triphenylmethylnatrium, aus 2,8 g Triphenylchlormethan in der üblichen Weise hergestellt, wurde mit einer benzolischen Lösung von 5 g Hexaphenylaceton eingeschmolzen und 24 Stunden bei 0° sich selbst überlassen. Dann wurde die überstehende Flüssigkeit unter Stickstoff abdekantiert nnd das überschüssige Triphenylmethylnatrium durch Einleiten von Kohlendioxyd und darauffolgendes Durchschütteln mit Wasser als carbonsaures Salz entfernt. Nach dem Abdestillieren des Äther–Benzolgemisches hinterblieb ein bald erstarrender Rückstand, der mit Methylalkohol angerieben und abgesaugt wurde. In der methylalkoholischen Waschflüssigkeit und ebenso in einem methylalkoholischen Extrakt des festen Körpers befand sich nur *Triphenylmethan.* Es wurde durch Eindunsten der Lösungen und zweimaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Petroläther (Siedepunkt 40—60°) isoliert: Schmelzpunkt und Mischprobe 91°. — Der in Methylalkohol unlösliche Anteil wurde aus Eisessig umkrystallisiert und war nach Krystallform, Schmelzpunkt und Mischprobe p-Triphenylacetyl-triphenylmethan (I).

Auch eine sehr sorgfältige Aufarbeitung aller Mutterlaugen ergab keine Anzeichen dafür, daß unter den Reaktionsprodukten sich Triphenylmethyl-peroxyd befand.

Digitized by Google

Versuche mit Dibenzal-dihydro-anthracen;

von *Ernst Bergmann* und *Shin-ichiro Fujise.*

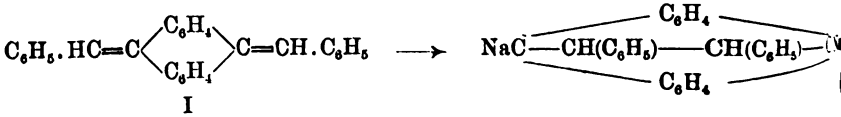
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 5. April 1930.)

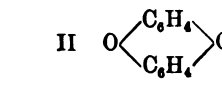
Im Dihydroanthracen müßte, wie das räumliche Modell erkennen läßt, eine $H_2C—CH_2$-Brücke von C_9 zu C_{10} völlig spannungsfrei und dementsprechend auch ganz stabil sein. Gleichwohl sind Verbindungen dieser Art noch niemals beschrieben worden. Das stereochemische Interesse, das sie bieten würden, hat uns zu dem unten beschriebenen Versuch veranlaßt, dem folgende Überlegung zugrunde lag: *Benzalfluoren,* welches mit *9,10-Dibenzal-9,10-dihydro-anthracen* (I) formal eine gewisse Ähnlichkeit besitzt, addiert Natrium in dimerisierender Reaktion[1]), so daß also eine solche Brücke zwischen zwei Fluorenringen entsteht:

$$2(C_6H_4)_2C{=}CH.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_4)_2C(Na)—CH(C_6H_5)—CH(C_6H_5)—C(Na)(C_6H_4)_2.$$

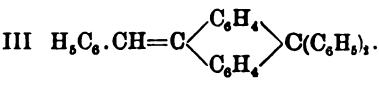
Bei analogem dimerisierendem Additionsverlauf des Dibenzal-dihydroanthracens (I) könnte sich ein Dihydroanthracen-Derivat mit endo-ständiger 9,10-Brücke bilden:



I



II



III

Diese Erwartung erfüllte sich indessen nicht, da sich zeigte, daß Dibenzal-dihydroanthracen an den *beiden* vorhandenen Äthylen-Doppelbindungen normale Natrium-Addition eingeht, so daß ein Tetra-natrium-dibenzyl-dihydroanthracen gebildet wird. Es verhalten sich diese Doppel-

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 63 (1928).

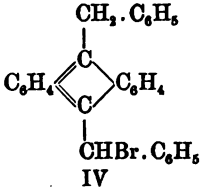
Digitized by Google

bindungen ganz ebenso wie die im *Benzal-xanthen* (II) und *10-Benzal-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen* (III), an denen sich nach unseren Versuchen ebenfalls *normale* Natrium-Addition vollzieht.

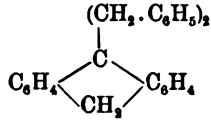
Ob bei einem phenylierten Äthylen „dimerisierende" oder „normale" Metalladdition eintritt, hängt vom Unterschied im Sättigungsgrad der beiden Äthylen-C-Atome ab.[1]) Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Benzalfluoren ist der Sättigungsgrad der Äthylen-C-Atome in jeder der drei Verbindungen I, II und III offenbar von gleicher Größe.[2])

Dasselbe 9,10-Dihydro-9,10-dibenzylanthracen, das durch Hydrolyse der Na-Verbindung von I entsteht, erhielten wir auch durch Natrium-Anlagerung an 9,10-Dibenzyl-anthracen und anschließende Hydrolyse der metallorganischen Verbindung. Einwirkung von Kohlendioxyd führt hier zu zwei *cis-trans*-isomeren *9,10-Dibenzyl-9,10-dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäuren*, von denen jedoch nur eine rein isoliert werden konnte.

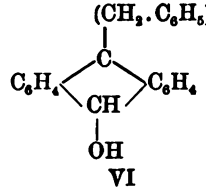
Unsere Studie am Dibenzal-dihydroanthracen gibt uns Veranlassung, einige Irrtümer früherer Autoren zu berichtigen, welche auf dem Gebiet des Dibenzyl- und Dibenzaldihydroanthracens gearbeitet haben. Der Weg zum Dibenzaldihydroanthracen (I) ist durch einige Arbeiten von Lippmann[3]) gewiesen. Man spaltet aus Monobrom-dibenzylanthracen (IV) durch Erhitzen Bromwasserstoff ab. Beim Nacharbeiten der Lippmannschen Vorschrift ergab sich



IV



V



VI

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. 463, 283 (1928); 479, 46 (1930).

[2]) Vielleicht hängt damit zusammen, daß das Derivat des Fluorens ein Fulven ist, nicht aber die Derivate des Dihydroanthracens und Xanthens (wie des Diphenylmethans). Man vergleiche etwa das rote Dibiphenylen-äthen mit dem (fast) farblosen Dixanthylen oder Tetraphenyläthylen.

[3]) Lippmann u. Pollak, M. 23, 672 (1902); Lippmann und Fritsch, M. 25, 793 (1904); A. 351, 52 (1907).

Digitized by Google

zunächst, daß das von Lippmann als Monobromverbindung angesehene Produkt keineswegs ein einheitlicher Körper ist und daß direkte Bromierung von 9,10-Dibenzylanthracen (IV, statt Br:H) nach dem Verfahren von Lippmann überhaupt kein reines Monobromderivat erhalten läßt. Gleichwohl gelang es uns, Arbeitsbedingungen zu ermitteln, unter denen man, ausgehend von solch unreinem Material, ohne jede Schwierigkeit das von uns benötigte Dibenzaldihydro-anthracen (I) gewinnen kann (vgl. den experimentellen Teil).

Auch in bezug auf den Verlauf der Bromwasserstoffabspaltung weichen unsere Erfahrungen durchaus von den Angaben Lippmanns ab. Lippmann unterscheidet als Produkte seiner HBr-Abspaltungen *zwei* Kohlenwasserstoffe, die er als „monomolekulares und dimolekulares Dibenzalanthracen" bezeichnet und formuliert. Weder das eine noch das andere Produkt erwies sich bei unseren Versuchen als reiner, einheitlicher Körper. Vielmehr war die erste Verbindung unreines 9,10-Dibenzyl-anthracen[1]) (herrührend aus dem mit Dibenzylanthracen verunreinigten „Monobromkörper"), die andere unreines normales Dibenzal-dihydroanthracen (I).[2])

Ferner glaubt Lippmann durch Abspaltung von HBr aus dem zweifach (ω,ω') bromierten Dibenzylanthracen (entsprechend IV) eine von ihm als „dimolekulares Dibenzenylanthracen" bezeichnete Verbindung erhalten zu haben. Letztere Substanz ist, wie wir feststellten, reines Dibenzal-dihydroanthracen (I), dessen Bildung auf die von Lippmann nicht erkannte Gegenwart von Monobromprodukt (IV) in seinem vermeintlich dibromierten Ausgangsmaterial zurückzuführen ist.[3]) Wir haben die Beobachtung gemacht, daß die verschiedenen Bromkörper außerordentlich zur Bildung von schwer zerlegbaren Mischkrystallen neigen.

Einen anderen Irrtum haben wir in bezug auf das 9,9-Dibenzyl-9,10-dihydroanthracen (V) zu berichtigen. Diese Verbindung ist von Hallgarten[4]) beschrieben als Produkt der Reduktion von 9,9-Dibenzylanthron (V, CO statt CH_2) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

---

[1]) Auch die zahlreichen von Lippmann angegebenen Analysen beweisen das.

[2]) Die bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung von Lippmann beobachteten Siedepunktserhöhungen sind so klein (0,05 bzw. 0,035°), daß Fehlbestimmungen vorliegen dürften.

[3]) Auch das reine Dibromprodukt spaltet beim Erhitzen sein gesamtes Brom als HBr ab, liefert dabei aber nur ein schwarzes Harz.

[4]) B. 21, 2509 (1888).

Digitized by Google

Da Hallgartens Beschreibung seiner Verbindung mit der Substanz nicht übereinstimmt, welche wir durch Reduktion von 9,9-Dibenzylanthron mittels Natrium und Amylalkohol erhielten, haben wir Hallgartens Versuche wiederholt und dabei tatsächlich den von ihm beschriebenen Kohlenwasserstoff erhalten, diesen aber als *Monobenzyl*-dihydroanthracen identifizieren können. Die Bildung einer *Mono*-benzylverbindung aus dem *Di*benzylanthron erklärt sich zweifellos so, daß die Reduktion zunächst zu 9,9-Dibenzyl-10-oxy-9,10-dihydroanthracen (VI) führt und letzteres spontan aus 9- und 10-Stellung Benzylalkohol abspaltet[1]), worauf das gebildete 9-Benzyl-anthracen weiter reduziert wird. Hallgartens Irrtum erklärt sich so, daß das Mono- und Di-benzyl-dihydro-anthracen theoretisch gleiche prozentuale Zusammensetzung besitzen und eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausgeführt worden ist.

Versuche.

Zur Darstellung von 9,10-Dibenzylanthracen.

Dibenzylanthracen wurde nach der Vorschrift von Lippmann[2]) gewonnen, die sich gut bewährte. 400 g Anthracen ergaben 190 g rohes Dibenzylanthracen. Es wurde in Portionen aus 600 ccm Benzol umkrystallisiert und ergab 124 g reines Dibenzylanthracen vom Schmelzpunkt 240°. Konz. Schwefelsäure färbt das Produkt hellgelb, Trinitrotoluol ergibt eine tiefrote Schmelze.

Der harzige Anteil des Umsetzungsproduktes von Anthracen und Benzylchlorid siedete im Vakuum (25 mm) in der Hauptsache von 280 bis 310° und ergab nunmehr beim Verreiben mit Petroläther eine Krystallmasse, die in siedendem Benzin aufgelöst wurde. Beim Erkalten krystallisierte zunächst Anthracen aus, nach dem Einengen des Filtrats davon ein Gemisch von langen Prismen und sehr kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen. Beim Waschen mit Petroläther blieben nur die ersteren ungelöst, sie wurden noch zweimal aus Benzin umkrystallisiert und schmolzen bei 133°. Dieser Schmelzpunkt, die Analyse und der Verlauf der Oxydation bewiesen, daß das bereits bekannte[3]) *9-Benzylanthracen* vorlag.

4,978 mg Subst.: 17,125 mg CO_2, 2,65 mg H_2O. — 0,204, 0,141 mg Subst.: 2,040, 1,810 mg Campher = 14,4, 11,0°.

$C_{21}H_{16}$	Ber.	C 94,0	H 6,0	M 268
	Gef.	„ 93,8	„ 6,0	„ 278, 283.

[1]) Vgl. die analoge Beobachtung von Barnett und Cook, Soc. 1928, 566 am *9,9,10-Tribenzyl-10-oxy-9,10-dihydroanthracen.*

[2]) a. a. O.

[3]) Cook, Soc. 1926, 2160; Bach, B. 23, 1570 (1890). Der dort angegebene Schmelzp. 119° ist unrichtig; vermutlich hat Bach nur ein unreines Präparat in Händen gehabt.

Digitized by Google

Oxydation von 9-Benzylanthracen. Die Oxydation führte zum 9-Benzyloxanthron, so wie es für monosubstituierte Anthracene bereits mehrfach[1]) beobachtet worden ist, ferner zu Anthrachinon und Benzoesäure.

0,8 g der Substanz vom Schmelzp. 133° wurden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst und eine konz. wäßrige Lösung von 1 g CrO_3 portionsweise hinzugefügt; nach dreistündigem Kochen wurde die Masse über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt wurden. Sie schmolzen bei 278° und stimmten mit Anthrachinon überein (Ausbeute 0,35 g). Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, die dabei ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen; sie erwiesen sich gleichfalls als Anthrachinon (0,1 g). Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Es blieben 0,2 g Krystalle zurück, die mit 15 ccm Wasser ausgekocht wurden. Aus dem Wasser schieden sich Nadeln ab, die nochmals aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert wurden und dann scharf bei 145—146° schmolzen. Die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure und die Analyse zeigte ebenso wie der Schmelzpunkt das Vorliegen von *Benzyl-oxanthron* an.[2])

4,610 mg Subst.: 14,145 mg CO_2, 2,22 mg H_2O. — 0,510, 0,242 mg Subst.: 4,710, 2,420 mg Campher = 15,0, 14,0°.

$C_{21}H_{16}O_2$	Ber.	C 84,0	H 5,3	M 300
	Gef.	„ 83,7	„ 5,4	„ 289, 286.

Außerdem wurde *Benzoesäure* isoliert.

Bei der *Oxydation von Dibenzylanthracen*, die in ähnlicher Weise durchgeführt wurde, isolierte man nur *Anthrachinon* und *Benzoesäure*.

Reduktion von Dibenzylanthracen.

2 g Dibenzylanthracen wurden in 50 ccm siedendem Amylalkohol suspendiert und durch Eintragen von 2 g Natrium (in kleinen Portionen) reduziert. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in Wasser gegossen, das mit Eisessig angesäuert war. Über Nacht schied sich das Reduktionsprodukt aus; es wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es lag *9,10-Dihydro-9,10-dibenzylanthracen* vor. Schmelzp. 118°.

0,1065 g Subst.: 0,3620 g CO_2, 0,0600 g H_2O. — 12,8 mg Subst.: 151,1 mg Campher = 9,5°.

---

[1]) Für 9-Phenylanthracen vgl. v. Baeyer, A. 202, 61 (1880).

[2]) Beilstein, 4. Aufl., 8. Bd., S. 217 (Berlin 1925).

Digitized by Google

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 360
	Gef.	„ 92,7	„ 6,3	„ 357.

Dibenzylanthracen und Alkalimetall.

Beim Behandeln mit *Natrium* trat langsam (in 3 Stunden) Hellblaufärbung auf, die aber später in ein Blauviolett überging.

Reaktionsdauer 5 Tage. Bei der Hydrolyse mit Alkohol entstand eine farblose Lösung. Im Gang der üblichen Aufarbeitung blieben kleine Nadeln zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden, bei 118° schmolzen und sich als *9,10-Dihydro-dibenzylanthracen* erwiesen.

Mit *Lithium* reagierte die ätherische Lösung bzw. Suspension des Kohlenwasserstoffs in etwa 12 Stunden und lieferte ein braunviolettes alkaliorganisches Produkt. Reaktionsdauer 5 Tage.

Die bei der Umsetzung mit Kohlendioxyd in der üblichen Weise erhaltene Säure stellte ein weißes Pulver dar. Aus Alkohol schieden sich zwei durch ihre Krystallform unterschiedene Substanzen ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol konnte die eine in Form blitzender Nadeln erhalten werden. Schmelzp. 280° (unter Zersetzung). Die Analyse zeigte, daß *9,10-Dibenzyl-9,10-dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäure* vorlag.

4,889 mg Subst.: 14,430 mg CO_2, 2,35 mg H_2O.

$C_{30}H_{24}O_4$	Ber.	C 80,3	H 5,3	Gef.	C 80,5 H 5,4.

Zur Bromierung von Dibenzylanthracen.

Bei der Bromierung mit *Bromdampf* (1 Mol.) nach Lippmann[1]) wurde ein bei 165—168° unscharf (unter Gasentwicklung) schmelzendes Produkt erhalten. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff ergab den Schmelzp. 182—190°, so daß deutlich ein uneinheitliches Produkt vorlag (Produkt A).

Bei der Bromierung mit 2 Mol gasförmigem Brom (20 g Dibenzylanthracen und 5,7 ccm Brom) schieden sich bereits während der Umsetzung Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Sie schmolzen bei 202°; Ausbeute 12 g (Produkt B).

Aus der Mutterlauge wurde eine weitere Krystallfraktion durch Eindampfen gewonnen, sie schmolz bei 190° (Produkt C).

1 g Produkt B wurde aus Xylol umkrystallisiert und lieferte so 0,65 g gelbe Krystalle, die bei 208° schmolzen, somit etwa bei der Temperatur (212°), bei der sich das Dibromid nach Lippmann ver-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

flüssigen soll. Die Analyse ergab, daß auch dieses weitergehend gereinigte Präparat mit Monobromkörper verunreinigtes Dibromid war.

5,305 mg Subst.: 13,355 mg CO_2, 2,16 mg H_2O. — 3,239 mg Subst.: 0,885 mg Br.

$C_{28}H_{20}Br_2$	Ber.	C 65,1	H 3,9	Br 31,0
	Gef.	„ 68,7	„ 4,6	„ 27,3.

Darstellung von Dibenzal-dihydro-anthracen (II).

1. 16 g Produkt A wurden 30 Minuten mit 23 ccm Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten schieden sich 7,5 g Krystalle ab, die aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt und Mischprobe des erhaltenen Produkts (241—242°) zeigte das Vorliegen von *Dibenzylanthracen* an.

Nach dem Verdünnen der Essigsäureanhydrid-Mutterlauge mit dem dreifachen Volumen Äther schieden sich beim Stehen 4,5 g Krystalle aus, die noch etwas halogenhaltig waren und daher nochmals $1^1/_2$ Stunden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid gekocht wurden. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und alkalisch gemacht. Das zunächst ausgeschiedene Öl wurde dabei fest. Aus Eisessig, darauf aus Essigester umkrystallisiert, lieferte die gepulverte und getrocknete Substanz hellbraungelbe derbe Prismen von I, die bei 198° schmolzen und mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, mit Trinitrotoluol eine praktisch farblose Schmelze lieferten.

2. 11 g Produkt B wurden in siedendem Xylol bis zum Aufhören der Bromwasserstoffabspaltung erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Xylol im Vakuum abgedampft und dem harzigen schwarzen Rückstand durch Stehenlassen mit Essigester und danach mit Äther 1,9 g Krystalle entzogen. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol lag der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Produkt des vorigen Versuchs bei 199—200°.

3. 20 g Produkt C geben bei derselben Behandlung 5,2 g Dibenzal-dihydroanthracen.

4,620 mg Subst.: 15,930 mg CO_2, 2,24 mg H_2O. — 0,520, 0,290 mg Subst.: 5,430, 3,240 mg Campher = 11,2, 10,5°.

$C_{28}H_{20}$	Ber.	C 94,5	H 5,5	M 356
	Gef.	„ 94,1	„ 5,4	„ 342, 341.

Bei der *Reduktion* von I (0,25 g) mit 0,3 g Natrium in 10 ccm siedendem Amylalkohol wurden 0,15 g *9,10-Dibenzyldihydroanthracen* erhalten. Schmelzp. 118°.

Die *Oxydation*, wie oben ausgeführt, ergab *Anthrachinon* und *Benzoesäure*. Benzaldehyd war am Geruch zu erkennen.

Digitized by Google

Einwirkung von Lithium auf Dibenzal-dihydroanthracen (I).

Mit Lithium entstand eine braungelbe Lösung. Reaktionsdauer 5 Tage.

Die bei der *Hydrolyse* in der üblichen Weise erhaltenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen bei 118°. Sie hielten den Schmelzpunkt beim Zumischen von *9,10-Dibenzyl-dihydroanthracen.*

Darstellung von 9,9-Dibenzyl-9,10-dihydroanthracen (V).

2 g 9,9-Dibenzylanthron-(10)[1]) wurden in 50 ccm siedendem Amylalkohol mit 2,5 g Natrium reduziert. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in essigsäurehaltiges Wasser schied sich ein Krystallbrei ab, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 178°. Ausbeute 1 g. Mit Trinitrotoluol gibt die Substanz keine farbige Schmelze.

4,879 mg Subst.: 16,630 mg CO_2, 3,03 mg H_2O. — 4,5 mg Subst.: 64,9 mg Campher = 7,5°.

$C_{28}H_{24}$	Ber. C 93,3	H 6,7	M 360
	Gef. „ 93,0	„ 6,9	„ 370.

Einwirkung von HJ und Phosphor auf 9,9-Dibenzylanthron.

1,7 g Dibenzylanthron, 0,5 g roter Phosphor und 8 ccm HJ (d = 1,7) wurden $5^1/_2$ Stunden im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, der Äther entsäuert, getrocknet und eingedampft. Der schmierige Rückstand konnte durch Anreiben mit Petroläther in Krystalle übergeführt werden, die zweimal aus Eisessig, sodann einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die vorliegenden feinen Nadeln des 9,10-Dihydro-9-benzylanthracens schmolzen bei 118°; sie färbten sich — in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[2]) — beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure grün.

[1]) Hallgarten, B. 21, 2509 (1888).

[2]) C. Bach, B. 23, 2530 (1890); dort ist der zu niedrige Schmelzpunkt 110° angegeben.

Digitized by Google

4,568 mg Subst.: 15,575 mg CO_2, 2,67 mg H_2O. — 0,137 mg Subst. 1,270 mg Campher = 18,5°.

$C_{21}H_{18}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 270
	Gef.	„ 93,0	„ 6,5	„ 233.

Über Benzalxanthen (II).

Darstellung in Anlehnung an die Vorschrift von H. Decker.[1]) Für Benzyl-xanthenol ist, wohl infolge eines Druckfehlers, der Schmelzpunkt zu 132° angegeben. Er liegt bei 152°.

25 g Benzyl-xanthenol wurden mit 75 ccm Acetylchlorid 2 Stunden gekocht. Das Benzal-xanthen schied sich in fester Form beim Erkalten ab, es wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 114—115°.

Einwirkung von Natrium.

Die Reaktion setzte sofort ein und führte zu einer braunvioletten alkaliorganischen Lösung; im Laufe von 5 Tagen wurde die Lösung rotviolett. Nach dem Abdekantieren vom überschüssigem Metall wurde mit Alkohol zersetzt und im Gang der üblichen Aufarbeitung ein farbloses Produkt erhalten. Die durch Krystallisation und Alkohol erhaltenen seideglänzenden, zu Drusen angeordneten Nädelchen des 9-Benzyl-xanthens schmolzen bei 80°.

4,567 mg Subst.: 14,720 mg CO_2, 2,45 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}O$	Ber.	C 88,2	H 5,9	Gef. C 87,9 H 6,0.

Dieselbe Substanz wurde erhalten, als 3 g Benzyliden-xanthen mit 1 g Pd-$BaSO_4$-Katalysator in 30 ccm Propylalkohol katalytisch hydriert wurden. Sie schied sich beim Erkalten der siedend filtrierten Lösung ab.

Einwirkung von Natrium auf 10-Benzal-9,9-diphenyl-9,10-dihydroanthracen (III).

Darstellung nach Barnett und Cook[2]) aus 9,9-Diphenylanthron (17,3 g) und Benzyl-magnesiumchlorid (2,4 g Magnesium und 11,5 ccm Benzylchlorid); Dehydratation des rohen Carbinols mit Eisessig–Schwefelsäure. Aus Toluol Schmelzp. 249°. Ausbeute 11,5 g.

Die Einwirkung vou Natrium führte zu einer tiefbraunen Lösung. Die Hydrolyse lieferte eine fluoreszierende Flüssigkeit, deren Rückstand aus Amylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 192°. Es lag das *9,9-Diphenyl-10-benzyl-9,10-dihydroanthracen* vor.

0,1342 g Subst.: 0,4625 g CO_2, 0,0732 g H_2O. — 0,0384 g Subst.: 0,3852 g Campher = 9,5°.

$C_{33}H_{26}$	Ber.	C 93,9	H 6,1	M 422.
	Gef.	„ 94,0	„ 6,1	„ 420.

[1]) B. 38, 2504 (1905). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

Über Phäoporphyrine[1]);

von *Hans Fischer* und *Rudolf Bäumler*.

Mit 12 Figuren im Text.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 27. März 1930.)

In der VII. Mitteilung[2]) haben wir über Porphyrine aus Phäophytin und dem ihm nahestehenden Phäophorbid a sowie aus Phylloerythrin berichtet, deren Darstellungsmethoden erheblich vereinfacht und verbilligt wurden. Die Untersuchung dieser vorwiegend durch Einwirkung von Reduktionsmitteln erhaltenen Porphyrine[2]) hat in bezug auf die Zusammensetzung die wesentlichsten Resultate der früheren Arbeit bestätigt. Besonders scharf sind Porphyrine mit 3 und 4 Sauerstoffatomen als chemisch einheitliche Individuen charakterisiert. Wir geben zunächst eine Übersicht über die gewonnenen Porphyrine durch die nachstehende Tabelle (S. 198), aus der die außerordentliche spektroskopische Ähnlichkeit vieler Porphyrine hervorgeht.

Bemerkenswert ist der Unterschied der Porphyrine dieser Reihe von denen aus Chlorin e, die in der Arbeit mit Moldenhauer[3]) beschrieben sind. Im Rotstreifen besteht bei den meisten Porphyrinen hier eine Abweichung um 3—4 $\mu\mu$ nach Rot (dort etwa 633). Diese ist um so auffallender, als Chlorin e und Phäophorbid a spektroskopisch, übrigens auch in der Fluoreszenzintensität, nur wenig differieren. Chemisch sind die beiden leicht zu unterscheiden, denn Phäophorbid a läßt sich nicht in Chlorin e überführen, bei der Behandlung mit methylalkoholischem Kali entsteht ein neues Chlorin mit 8 Sauerstoffatomen.[4]) Negative Gruppen sind es, die nach unseren Erfahrungen die Absorptionsbanden

[1]) Zur Kenntnis der Chlorophylle XI. X. A. 478, 283 (1930).
[2]) A. 474, 65 (1929). [3]) A. 478, 54 (1930).
[4]) A. 474, 91 (1929).

Digitized by Google

Porphyrin	Entstehung	Spektrum	HCl-Zahl	Färbg. mit methylalkoh. Kali	Alkalischer Abbau	Saurer Abbau	Methylester
Phäoporphyrin a_4 $C_{32}H_{36}N_4O_4$	Aus Phäoporphyrin a_5 mit Pyridin-Eisessig	636,6; 589,9 (schwach) 582; 562,6; 522,4.	9	schmutzigoliv ↓ braunrot-rot } langsam	Phyllo-, Pyrro-, Rhodo- } Porphyrin	Mit HCOOH Phylloporphyrin + Phäoporphrin A_5	$C_{34}H_{40}N_4O_4$ F. P. 228° (Dimethylester)
Isophäoporphyrin a_4 $C_{32}H_{36}N_4O_4$	Aus Phäophorbid a mit Eisessig-HBr	638,1; 581,2; (stark) 548,1; 541,4.	9				
Phäoporphyrin a_3 $C_{33}H_{36}N_4O_3$	Aus Phäophytin mit HCO_2H oder mit Eisessig-HBr.	636,6; 588,4; (schwach) 581,4; 561,9; 522,8.	8	rot ↓ gelb ↓ grün	Pyrro-, Rhodo- } Porphyrin	Mit Oleum kein Abbau	$C_{33}H_{38}N_4O_3$ F. P. 250°
Isophäoporphyrin a_3 $C_{33}H_{36}N_4O_3$	Aus Phäophytin Phäophorbid a mit HCO_2H. Aus Phäophorbid a mit Eisessig-HBr	620,4; 566,3 (intensiv) 529,2; 495,9.	2	rot	keine Veränd.	Mit Oleum kein Abbau	$C_{34}H_{38}N_4O_3$ F. P. 258°
Metaphäoporphyrin a_3 $C_{31}H_{34}N_4O_3$	Aus Rohmaterial von Phäophorphyrin a_5 mit HCO_2H.	637,1; 580,3; 544,6; 507,4.	3,5		Pyrro-, Rhodo- } Porphyrin		$C_{32}H_{36}N_4O_3$ F. P. 257°
Phylloerythrin $C_{33}H_{34}N_4O_3$	Im Kot von Wiederkäuern; Rindergalle, Fäces, Rindergallensteinen	636,6; 588,4; (schwach) 581,4; 561,9; 522,8	9	rotorange ↓ gelbgrün	Phyllo-, Pyrro-, Rhodo- } Porphyrin	Mit HCOOH kein Abbau	$C_{33}H_{36}N_4O_3$ F. P. 263°

Digitized by Google

regelmäßig nach Rot verschieben und Hand in Hand damit geht eine hohe Salzsäurezahl, wie man sie z. B. auch bei den acetylierten synthetischen Porphyrinen findet.[1]) Von diesen unterscheiden sich diese Porphyrine jedoch scharf durch das Verhalten der Eisenkomplexsalze, die hier meist nur schwer zu erhalten sind und deren Absorption auch wieder stark nach Rot verschoben ist. Natürlich bleibt noch die Frage offen, ob bei der Einführung des Eisens nicht eine Konstitutionsänderung des Porphyrins erfolgt ist. Eigenartig ist auch die Reaktion dieser Porphyrine mit methylalkoholischem Kali; zumeist schlägt damit ihre Farbe von Braun nach Grün um und die ursprüngliche rote Farbe kehrt dann wieder zurück, ein Verhalten, das mit der braunen Phase des Chlorophylls, Chlorophyllids, Methylphäophorbids und Phäophorbids[2]) vergleichbar ist. Chlorin e gibt die braune Phase nicht, sondern lediglich Farbvertiefung und es könnte Chlorin e vielleicht der Hauptsache nach ein stabilisiertes Phäophorbid sein, derart, daß z. B. eine Laktambindung in eine Lakton- oder ähnliche Bindung übergeht, ein Bindungswechsel, der wohl nur einen geringen oder keinen spektroskopischen Effekt erzeugt. Daß die Porphyrine aus Chlorin e und die hier beschriebenen relativ starke spektroskopische Abweichungen besitzen, würde dann auf eine Umlagerung durch die reduzierenden Agentien hinweisen. Man könnte sich die Erzeugung neuer labiler Gruppen vorstellen, wofür auch die bei den Porphyrinen aus Chlorin e mit alkoholischem Kali leicht eintretenden Farberscheinungen sprechen[3]), die den hier besprochenen analog sind. Übrigens weichen auch die Salzsäurezahlen stark ab.

Über die Zusammensetzung und die wichtigsten Eigenschaften der Porphyrine orientiert die Tafel. Wir heben hier nur einige Befunde hervor. Phäoporphyrin a_4 hat 32 C- und 4 O-Atome, rückt formal in nächste Nähe des Rhodoporphyrins, das beim alkalischen Abbau auch aus Phäopor-

[1]) H. Fischer u. Zeile, A. 468, 98 (1929); H. Fischer u. Schormüller, A. 473, 240 u. 242 (1929).

[2]) Willstätter u. Stoll, Chlorophyllbuch S. 27 u. 144 (1913).

[3]) H. Fischer u. Moldenhauer (unveröffentlicht).

Digitized by Google

phyrin a_4 entsteht, wobei außerdem Phyllo- und Pyrroporphyrin sich bilden. Diese Porphyrine sind auf Grund der Synthese völlig aufgeklärt und ihr gegenseitiger Zusammenhang ist sicher. Phyllo- und Rhodoporphyrin besitzen 32 Kohlenstoffatome. Ihr gemeinschaftliches Entstehen aus Phäoporphyrin a_4 mit 32 C-Atomen ist nur dann zu verstehen, wenn man die Annahme macht, daß derselbe Komplex gleichzeitig in Phyllo- und Rhodo-porphyrin übergehen kann, eine Möglichkeit, die nicht von der Hand zu weisen ist, da beim alkalischen Abbau regelmäßig bei Vorhandensein von viel Phyllo- nur wenig Rhodo-porphyrin auftritt und umgekehrt. Allerdings ist dann das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen im Phäoporphyrin a_4 nicht sehr wahrscheinlich. Zwar gibt es einen schön krystallisierten Dimethylester mit methylalkoholischer Salzsäure, aber das wäre auch bei einem Phenol möglich, denn aus Phloroglucin läßt sich mit Hilfe von methylalkoholischer Salzsäure ein Dimethyläther gewinnen, während die dritte OH-Gruppe erst mit Hilfe von Jodmethyl und Kalilauge verätherbar ist[1]). Man kann also noch keine definitiven Rückschlüsse auf das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen im Phäoporphyrin a_4 ziehen. Dieselbe Schwierigkeit besteht bei Phäoporphyrin a_5. Dieses gibt mit methylalkoholischer Salzsäure einen schön krystallisierten Di-Ester, der 5 O-Atome enthält und einen scharfen Schmelzpunkt hat. Ein Ester von ähnlichem Schmelzpunkt und fast der gleichen Zusammensetzung wird auch erhalten aus Phäoporphyrin a_6. Dieser Ester gibt bei der Verseifung ein Phäoporphyrin a_4, jedoch muß die Verseifung mit starker Salzsäure vorgenommen werden, so daß sekundäre Veränderungen nicht ausgeschlossen erscheinen. Diese Unsicherheit ist bei allen hier beschriebenen Porphyrinen mit 4, 5 und 6 Sauerstoffatomen zu konstatieren, wobei verschärfend noch hinzutritt, daß die Mischschmelzpunkte der Ester, deren Schmelzpunkte sich beim Lagern ändern, miteinander durchweg keine Depressionen geben. Dazu kommt ferner noch, daß Lösungsmittel, insbesondere Äther, von diesen Substanzen zäh fest-

[1]) Will, B. 21, 603 (1888).

Digitized by Google

gehalten werden. Vielfach verliefen bei dem bei 78° im Vakuum getrockneten Material die Äthoxylbestimmungen positiv, jedoch ergab sich nie ein stöchiometrisches Verhältnis. Auch durch Umkrystallisieren aus Pyridin läßt sich der Gehalt an Äther nicht entfernen. Aus Phäoporphyrin a_5 wie auch a_6, die übrigens auch die gleiche Salzsäurezahl besitzen, entsteht durch Umkrystallisieren aus Pyridin-Eisessig Phäoporphyrin a_4. Krystallisiert man dieses wieder aus Äther um, so wird Äther wieder aufgenommen. Aus all diesen Gründen wäre die Möglichkeit der Identität von Phäoporpyrin a_6, a_5 und a_4 zu diskutieren, wogegen allerdings die spektroskopische Untersuchung spricht, denn im dritten Streifen weicht Phäoporphyrin a_4 deutlich von a_5 und a_6 ab, die beide spektroskopisch identisch sind. Dazu kommen noch die verschiedenen Abbauresultate von Phäoporphyrin a_4 und a_6 insofern als a_6 im Gegensatz zu a_4 kein Phylloporphyrin ergibt. Auch im Verhalten gegen Ammoniak bestehen Unterschiede zwischen a_4, a_5 und a_6. Aus den ätherischen Lösungen wird a_5 und a_6 glatt ausgeflockt, während a_4 in Lösung bleibt.

Wir geben die neuen Resultate von Phäoporphyrin a_6 und a_5 mit Vorbehalt wieder. Hier muß die weitere Untersuchung Aufklärung bringen, die nur langsam voranschreiten kann, weil die erhaltenen Körper jedesmal der vollständigen Elementaranalyse unterworfen werden müssen, da Schmelz- und Mischschmelzpunkte der Ester keine Depressionen ergeben. Beim Trocknen der Körper zur Elementaranalyse muß Erhitzen auf höhere Temperatur vermieden werden, weil hierbei eine Änderung der spektroskopischen Erscheinungen erfolgt.

Ein bemerkenswertes Resultat ist noch in dieser Reihe hervorzuheben, das ist der Abbau von Phäoporphyrin a_6 durch Ameisensäure. In glatter Reaktion entsteht hier Phyllo- neben Phäoporphyrin a_3 und Isophäoporphyrin a_3, ein ähnliches Resultat, wie es auch aus Phäoporphyrin a_4 erhalten wird. Wir erblicken in der Bildung des Phylloporphyrins durch nur sauren Abbau unter relativ milden Bedingungen einen scharfen Beweis für das primäre Vor-

Digitized by Google

kommen der Phyllo-Konstitution im Chlorophyllmolekül. Wesentlich anders verlief der Abbau des Phäoporphyrin a_5-Esters mit Ameisensäure. Hier trat ein kompliziertes Porphyringemisch auf, das schwierig in eine Reihe von Fraktionen zu zerlegen war. Aus einzelnen Fraktionen konnten die Porphyrine in schön krystallisiertem Zustand abgeschieden werden. Die Ausbeuten sind durchaus mäßig, die Analysen der schön krystallisierten Porphyrine stimmten auf einen Sauerstoffgehalt von 5 und 4 Atomen. Dies Verhalten weicht von Phäoporphyrin a_4 wesentlich ab. Hierin kann ein Hinweis auf die Existenz eines Phäoporphyrins a_5 erblickt werden.

Durch verschiedenartige Einwirkung, jedoch nur auf saurem Wege, ist die Isolierung einer Reihe von Porphyrinen, die sich durch die Schmelzpunkte der Ester, Salzsäurezahlen und vielfach spektroskopisch scharf unterscheiden, gelungen, und diese neuartigen Porphyrine enthalten sämtlich drei Sauerstoffatome. Durch alkalischen Abbau sind bisher solche Porphyrine noch nicht isoliert worden. Die wichtigsten sind Phäoporphyrin a_3, $C_{33}H_{36}N_4O_3$, und Iso-phäoporphyrin a_3, $C_{33}H_{36}N_4O_3$. Nach den bisherigen Untersuchungen besitzen diese Porphyrine nicht die Fähigkeit, die Krystallisationsmittel zurückzuhalten und wir betrachten ihre Zusammensetzung als ziemlich sicher, auch die Komplexsalze mit Eisen und Kupfer krystallisieren gut und stimmen gut auf die Formeln. Das Phyllin weicht in der Zusammensetzung gänzlich ab, eine Erklärung hierfür ist vorläufig nicht möglich, um so weniger, als hier die Äthoxylbestimmung negativ war, also ein Festhalten von Äther nicht in Frage kommt. Phäoporphyrin a_3 gibt beim alkalischen Abbau Pyrro- und Rhodoporphyrin, ein Resultat, das im Einklang mit der Zusammensetzung seines Esters steht, der nach den Analysenzahlen 34 C-Atome besitzt. Da es ein Monomethylester ist, hat das zugrundeliegende Porphyrin 33 C-Atome, eines mehr wie Rhodoporphyrin.

Iso-phäoporphyrin a_3 entsteht aus Phäophytin und aus Phäophorbid a mit Ameisensäure, ist spektroskopisch von allen bekannten Chlorophyllporphyrinen verschieden, der erste Rotstreifen liegt bei 620,4, entspricht also ungefähr

Digitized by Google

dem Deuteroporphyrin. Dieses Isophäoporphyrin a_3, das 33 C-Atome besitzt, ist durch eine außerordentliche Stabilität ausgezeichnet, Eisessig-Bromwasserstoff bewirkt keine Veränderung bei 180° und man kann es demgemäß auch aus den vorhin genannten Ausgangsmaterialien mit Hilfe dieser brutalen Methode mit gutem Erfolg isolieren. Hier handelt es sich offenbar um eine neue Endstufe, denn auch beim Abbau mit methylalkoholischem Kali unter den Bedingungen des Entstehens von Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin erfolgt keinerlei Veränderung. Das Porphyrin wird unverändert wieder gewonnen. Von Eisessig-Jodwasserstoff wird es dagegen leicht gespalten; schon mit verdünntem Jodwasserstoff, wie er für die Mesoporphyrin-Darstellung verwendet wird, tritt nicht Reduktion der hypothetischen Oxygruppe ein, wie wir hofften, sondern totale Aufspaltung. Die Oleumreaktion verlief negativ, es bildete sich weder eine „Sulfonsäure", noch Rhodin. Es muß also auch hier zwischen den Pyrrolkernen III u. IV eine Atomgruppierung vorhanden sein, die das Zustandekommen dieser Reaktion verhindert.

Für das Vorhandensein von freien β-Methingruppen im Molekül konnten bisher keine Anhaltspunkte gewonnen werden, die Bromierung ergab nach Entfernung des Perbroms kein gebundenes Brom, die Oxydation ergab Methyläthylmaleinimid, in der Säurefraktion konnte Hämatinsäure wahrscheinlich gemacht werden. Auch hier hat der Ester wiederum analytische Schwierigkeiten bereitet. Diazomethan sowie methylalkoholische Salzsäure erzeugen einen schön krystallisierenden Monomethylester, dessen Analysenzahlen nunmehr aber merkwürdigerweise auf 35 C-Atome stimmen, so daß also hiernach für Isophäoporphyrin a_3 sogar das Vorhandensein von 34 C-Atomen im Molekül diskutierbar wäre. Die weitere Untersuchung dieser Porphyrine mit drei Sauerstoffatomen steht im Vordergrund des Interesses, denn hier liegen offensichtlich den bereits bekannten Porphyrinen nahe verwandte Körper vor, durch sehr verschiedenartige Stabilität ausgezeichnet und in denen ein Sauerstoffatom andersartig gebunden sein muß.

Digitized by Google

In die Reihe der Porphyrine mit 3 O ist unzweifelhaft auch Phylloerythrin einzusetzen. Wir hatten seinerzeit bei der Behandlung mit Pyridin-Eisessig das Entstehen eines neuen Porphyrins, des Phyllerythroporphyrins angenommen, das die Formel $C_{34}H_{38}N_4O_3$, also 3 Sauerstoffatome besitzt. Die weitere Untersuchung hat gezeigt, daß das Phylloerythrin, mit Hilfe von Chloroform gewonnen, Chloroform fest gebunden enthält[1]), das selbst beim Trocknen bei 100° nicht entweicht, wohl aber beim Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln. Krystallisiert man rückwärts so behandeltes Phyllo-erythrin, das „Phyllerythro-porphyrin", aus Chloroform um, so wird die obige Molekülverbindung, bestehend aus 2 Mol Phyllo-erythrin und 1 Mol Chloroform, regeneriert. Phyllerythro-porphyrin ist also reines Phylloerythrin, und ihm kommt wahrscheinlich die Formel $C_{33}H_{36}N_4O_3$ zu. Der alkalische Abbau liefert Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure[2]) hatte Phylloerythrin im Gegensatz zu den sonstigen Chlorophyllderivaten kein CO_2 gegeben, hiernach muß man die Carboxylgruppe des Rhodoporphyrins „latent" annehmen, d. h. die Anwesenheit einer Carbonylgruppe ist sehr wahrscheinlich. Beweise für das Vorhandensein einer Carbonylbindung konnten freilich bis jetzt nicht erbracht werden, die Kondensation mit o-Phenylendiamin verlief wie bei Phäoporphyrin a_6 negativ, während Chlorin e ein wohlcharakterisiertes Kondensationsprodukt liefert[3]). Bemerkenswert ist die außerordentliche Widerstandsfähigkeit des Phylloerythrins, die so groß ist, daß selbst beim Abbau mit Ameisensäure im Druckrohr bei 150—160° keine Veränderung vorgeht, ebensowenig wie durch Brenzweinsäureschmelze und Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff bei 180°. Brom wurde auch nicht aufgenommen. Mit Oleum in der Kälte trat keine Reaktion ein, ebensowenig wie mit Phäoporphyrin a_3 und a_4 sowie Iso-phäoporphyrin a_3, dagegen ergab Phäoporphyrin a_6 ein

[1]) Vgl. Marchlewsky, H. 185, 8 (1929); Bull. Ac. Pol. Ser. A. S. 599 (1929).

[2]) H. Fischer, A. Merka und E. Plötz: A. 478, 283 (1930).

[3]) H. Fischer u. Moldenhauer: unveröffentlicht.

Digitized by Google

krystallisiertes Porphyrin, das schwefelfrei war und bei den Analysen Zahlen gab, die auf $C_{33}H_{38}N_4O_7$ ganz gut stimmten. Hier muß also durch das Oleum Oxydation eingetreten sein. Auf Grund der bisherigen Befunde Konstitutionsformeln aufzustellen, wollen wir unterlassen, weil ja erst kürzlich in der Arbeit mit Moldenhauer[1]) als Arbeitshypothese Bilder gegeben wurden, die mehr oder weniger auch hier Gültigkeit haben können. Vielleicht befindet sich in den hier beschriebenen Porphyrinen, die ja nach dem Ausgangsmaterial dem Chlorophyll näherstehen können (nicht müssen) zum Unterschied von den dort beschriebenen eine CO-Gruppe im Ring IV, wie wir sie ja bereits im Phylloerythrin angenommen haben.[2]) Diese könnte sehr wohl die spektroskopische Verschiebung nach Rot erklären, die hier gleichmäßig bei allen Porphyrinen außer Isophäoporphyrin a_3 gegenüber den Chloroporphyrinen festzustellen ist (vgl. S. 199).

Weitere Untersuchungen müssen hier einsetzen und insbesondere sollen auch von sämtlichen hier unter ungewöhnlichen Schwierigkeiten gewonnenen Porphyrinen, die auf Grund der ausgearbeiteten Methoden in beliebiger Menge erhältlich sind, alle Ab- und Umbaumethoden, wie z. B. Chlorin- und Rhodin-Reaktion sowie die Amalgam- und katalytische Reduktion durchgeführt werden.

Versuche.

Phäoporphyrin a_5 aus Phäoporphyrin a_6.

Die Substanz löst sich bei 24stündigem Kochen mit 25proc. Phosphorsäure nur zum geringsten Teil. Es wird filtriert und im Filtrat durch Fraktionierung wenig Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin spektroskopisch nachgewiesen. Der Rückstand wird aus Pyridin umkrystallisiert und nach dem Absaugen sorgfältig mit Äther gewaschen. Zur Analyse wird diese Operation zweimal durchgeführt und im Vakuum bei 78° getrocknet. Die Mutterlaugen der Um-

[1]) A. 478, 54 (1930). [2]) A. 478, 283 (1930).

Digitized by Google

krystallisation liefern auf Ätherzusatz eine zweite, geringere Krystallisation.

4,040 mg Subst.: 10,425 mg CO_2, 2,225 mg H_2O. — 3,105 mg Subst.: 0,275 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,23	N 9,65
	Gef.	„ 70,37	„ 6,16	„ 9,77.

Dieses Material wurde einer weiteren Umkrystallisation aus Pyridin-Äther unterzogen und zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,503 mg Subst.: 14,160 mg CO_2, 2,950 mg H_2O, 0,020 mg Asche. — 2,785 mg Subst.: 0,265 ccm N (20°, 705 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,23	N 9,65
	Gef.	„ 70,43	„ 6,02	„ 10,28.

Das aus Äther in Ammoniak gebrachte Phäoporphyrin a_5 flockt aus, Phäoporphyrin a_6 ebenso, Phäoporphyrin a_4 bleibt in Lösung.

Methylester. Es wird in gewohnter Weise mit methylalkoholischer Salzsäure verestert, wobei nach zweimaligem

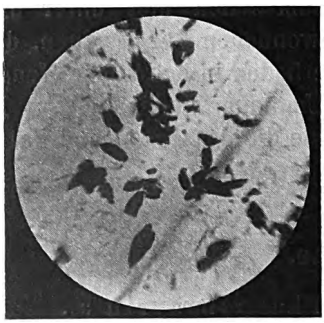


Fig. 1.

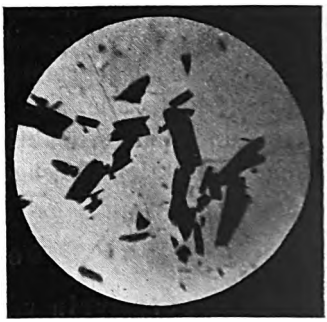


Fig. 2.

Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol längliche, abgerundete Blättchen vom Schmelzp. 242° (Fig. 1) resultieren.

Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,521 mg Subst.: 14,180 mg CO_2, 3,240 mg H_2O. — 2,525 mg Subst.: 0,226 ccm N (20°, 708 mm). — 5,240 mg Subst.: 4,500 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,20	N 9,65	$2(OCH_3)$ 10,68
	Gef.	„ 70,05	„ 6,56	„ 9,71	„ 11,34.

Digitized by Google

Phylloerythrin wird unter den Bedingungen dieses Phosphorsäureabbaus nicht angegriffen. Die Ester ergaben beim Mischschmelzpunkt keine Depression.

Umkrystallisation von Phäoporphyrin a_6 durch Chloroformextraktion.

Es werden sehr kleine Blättchen erhalten im Gegensatz zu Phyllo-erythrin, das nach dieser Methode in sehr schön ausgebildeten Krystallen erhältlich ist. Es tritt kein Chloroform in den Körper ein, dagegen erleidet er Sauerstoffverlust.

Zur Analyse bei 78° getrocknet.

4,352 mg Subst.: 11,130 mg CO_2, 2,400 mg H_2O. — 3,416 mg Subst.: 0,311 ccm N (18°, 726 mm). — 3,744 mg Subst.: 0,11 mg AgCl.

$C_{33}H_{34}N_4O_5$	Ber.	C 69,96	H 6,01	N 9,89	Cl 0,00
$C_{32}H_{34}N_4O_5$	„	„ 69,31	„ 6,14	„ 10,11	„ 0,00
	Gef.	„ 69,75	„ 6,17	„ 10,20	„ 0,78

Die Halogenbestimmung sämtlicher dargestellter a_6-Derivate ergab negatives Resultat.

Das bei der Chloroformextraktion erhaltene Material wurde einer weiteren Umkrystallisation aus Pyridin–Äther unterworfen und die Substanz zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

3,900 mg Subst.: 10,160 mg CO_2, 2,175 mg H_2O. — 2,480 mg Subst.: 0,216 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_4$	Ber.	C 71,37	H 6,32	N 10,41
	Gef.	„ 71,05	„ 6,24	„ 9,98.

Bestimmung des Äthoxylgehaltes von Phäoporphyrin a_6, a_4 und a_3.

Das in Chloroform unlösliche alkalilösliche Phäoporphyrin liefert bei der Zeiselbestimmung Äthoxyl bzw. Methoxyl.

Phäoporphyrin a_6 aus Äthylchlorophyllid.

3,848, 4,706 mg Subst.: 1,09, 1,25 mg AgJ.

$C_{33}H_{36}N_4O_6$	Ber.	$1(OC_2H_5)$ 7,70	$1(OCH_3)$ 5,31
	Gef.	„ 5,43, 5,09	„ 3,74.

Phäoporphyrin a_6 aus Phäophorbid a.

4,460 mg Subst.: 0,95 mg AgJ.

$C_{33}H_{36}N_4O_6$	Ber.	$1(OC_2H_5)$ 7,70	Gef.	$1(OC_2H_5)$ 4,09.

Digitized by Google

Phäoporphyrin a_6, umkrystallisiert durch Extraktion mit Äther.

Nach dreitägigem Extrahieren resultieren wenige Milligramme einer mäßig krystallisierten Substanz.

4,723 mg Subst.: 1,22 mg AgJ.

$C_{33}H_{36}N_4O_6$ Ber. $1(OC_2H_5)$ 7,70 Gef. $1(OC_2H_5)$ 4,96.

Phäoporphyrin a_4, umkrystallisiert durch Extraktion mit Äther.

Es löst sich leichter als Phäoporphyrin a_6 und man erhält eine Krystallisation lebhaft glänzender Blättchen.

4,690 mg Subst.: 12,100 mg CO_2, 2,575 mg H_2O, 0,020 mg Asche. — 4,193 mg Subst.: 1,12 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,23	$1(OC_2H_5)$	7,76
$C_{32}H_{34}N_4O_4$	„	„ 71,37	„ 6,32	„	8,36
	Gef.	„ 70,66	„ 6,17	„	5,12.

Phäoporphyrin a_5, umkrystallisiert durch Extraktion mit Äther.

Sowohl Ausbeute als erhaltene Krystallisation nach dreitägigem Extrahieren sind sehr schlecht. Die Substanz enthält kein Äthoxyl.

Phäoporphyrin a_5 aus Pyridin-Alkohol.

Diese Methode liefert bei der vereinfachten Darstellungsmethode des Phäoporphyrins a_5[1]) sehr gute Ausbeuten an reinem Material, während die Umkrystallisation aus Pyridin allein zu großen Verlusten führte. Man löst dazu das Rohmaterial heiß in Pyridin und gibt das erstemal, ohne zu filtrieren, vorsichtig etwa das gleiche Volumen siedenden Alkohols zu, bis am Rande der Flüssigkeit die ersten Krystalle erscheinen. Erst beim zweiten Umkrystallisieren wird die jetzt verhältnismäßig gut filtrierbare Pyridinlösung filtriert. Man erhält kleine, kurze, schief abgeschnittene Prismen mit stark violettem Oberflächenglanz. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,685 mg Subst.: 11,990 mg CO_2, 2,245 mg H_2O, 0,043 mg Asche. — 3,035 mg Subst.: 0,269 ccm N (19°, 708 mm). — 4,026 mg Subst.: 1,25 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,23	N 9,65	$1(OC_2H_5)$	7,76
	Gef.	„ 70,44	„ 5,41	„ 9,65	„	5,96.

Weiter wurde Phäoporphyrin a_5 der Umkrystallisation aus Pyridin allein unterzogen, wobei unter großen Verlusten eine prächtige Krystallisation lebhaft glänzender Blättchen erhalten wird. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,015 mg Subst.: 10,385 mg CO_2, 2,020 mg H_2O. — 3,535 mg Subst.: 0,322 ccm N (18°, 708 mm). — 3,426 mg Subst.: 0,93 mg AgJ.

[1]) A. 474, 94 (1929).

Digitized by Google

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,23	N 9,65	$1(OC_2H_5)$	7,76
	Gef.	„ 70,53	„ 5,63	„ 9,95	„	5,21.

Veresterung von Phäoporphyrin a_6.

1. *Mit Diazomethan.* Es wurde zum Porphyrin in Abständen von mehreren Tagen ätherische Diazomethanlösung zugegeben. Gesamtdauer 20 Tage. Es resultieren kleine, häufig verwachsene, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 239°; Mischschmelzpunkt mit dem nach 2. gewonnenen Ester a_6 ergab eine Depression von 8°.

Zur Analyse im Vakuum bei 78° getrocknet.

5,185 mg Subst.: 13,735 mg CO_2, 3,060 mg H_2O. — 2,728 mg Subst.: 0,243 ccm N (16°, 720 mm). — 4,210 mg Subst.: 2,28 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}N_4O_4$	Ber.	C 72,09	H 6,71	N 9,89	$1(OCH_3)$	5,47
	Gef.	„ 72,25	„ 6,60	„ 9,96	„	7,20.

2. *Mit Methylalkohol-HCl.* Bei der Veresterung des durch die vereinfachte Methode erhaltenen Phäoporphyrins a_6[1]), das sofort sehr einheitlich und nahezu analysenrein erhalten wird (es kann ohne besondere Vorsicht aus Pyridin mit großem Ätherüberschuß leicht umkrystallisiert werden), wird ein Ester vom Schmelzp. 226° erhalten, der ausgezeichnet krystallisiert, spektral mit dem Ausgangsmaterial a_6 identisch ist und sich analytisch von dem Ester vom Schmelzp. 259° bzw. 251° (aus umkrystallisiertem a_6 alter Darstellung) nicht unterscheidet.

Getrocknet im Vakuum bei 78° (Fig. 2).

5,906 mg Subst.: 15,325 mg CO_2, 3,350 mg H_2O. — 3,320 mg Subst.: 0,279 ccm N (18°, 725 mm). — 4,256 mg Subst.: 3,81 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,20	N 9,65	$2(OCH_3)$	10,68
	Gef.	„ 70,77	„ 6,35	„ 9,38	„	11,83.

Der Ester ist halogenfrei.

Dieser Ester zeigt ein eigenartiges Verhalten bezüglich seines Schmelzpunkts. Während der hohe Schmelzpunkt von 259° bei der neuen Darstellung des Phäoporphyrins a_6 nicht mehr erreicht wurde, steigt nach mehrwöchigem Liegen des Esters sein Schmelzpunkt von 226 auf 243°. Dieses Material wurde nochmals aus Chloroform–Methyl-

[1]) H. 474, 94 (1929).

Digitized by Google

alkohol umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum zur Analyse getrocknet.

4,334 mg Subst.: 11,160 mg CO_2, 2,550 mg H_2O. — 3,290 mg Subst.: 0,272 ccm N (19°, 727 mm). — 6,317 mg Subst.: 5,520 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber. C 70,34	H 6,20	N 9,65	$2(OCH_3)$	10,68
	Gef. „ 70,23	„ 6,58	„ 9,24	„	11,54.

Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Ester des Phäoporphyrins a_4 gibt keine Depression, doch schmilzt a_6-Ester unter Zersetzung, während a_4-Ester einen normalen Schmelzpunkt zeigt.

Behandlung von Phäoporphyrin a_6 mit Essigsäureanhydrid.

Man löst in Pyridin und versetzt siedend mit der doppelten Menge siedenden Essigsäureanhydrids. Nach 3 Tagen krystallisieren mäßig ausgebildete prismatische Kryställchen, anders als wie bei der Behandlung mit Eisessig.

Spektrum in pyridinhaltigem Äther:

I. 636,6; II. (undeutlich) $\underbrace{597{,}4—578{,}3}_{587{,}8}$; III. $\underbrace{564{,}7—558{,}1}_{561{,}4}$

IV. (sehr schwach) 544,3; V. $\underbrace{521.6—499{,}2}_{510{,}4}$; E.-Abs. 441,7.

Dieses Spektrum ist verschieden von dem des Phäoporphyrins a_5 und nahezu identisch mit dem des Porphyrins, das mittels Pyridin-Eisessig aus der zweiten Krystallfraktion von a_6 alter Darstellung erhalten wurde. Auch analytisch entspricht es mehr diesem. Zur Analyse aus Pyridin-Äther krystallisiert (Krystalle kleiner und weniger gut als die von a_4) und bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,775 mg Subst.: 12,390 mg CO_2, 2,805 mg H_2O, 0,020 mg Asche. — 2,769 mg Subst.: 0,245 ccm N (15°, 726 mm).

$C_{32}H_{36}N_4O_4$	Ber. C 71,11	H 6,66	N 10,37	
	Gef. „ 70,77	„ 6,57	„ 10,07.	

Das Spektrum der Mutterlauge ist gegen das des Krystallisates deutlich verschoben. Man treibt in Äther und fraktioniert. Der 4-proc. salzsaure Auszug gibt in Äther folgendes Spektrum:

I. 635,8; II. $\underbrace{592{,}3—574{,}9}_{583{,}6}$; III. 2 Maxima: 558,0 bzw. 543,4;

IV. $\underbrace{519{,}4—492{,}8}_{506{,}1}$; E.-Abs. 442,4.

Der 8-proc. salzsaure Auszug gibt in Äther ein dem Phäoporphyrin a_6 identisches Spektrum.

Digitized by Google

Äthylester von Phäoporphyrin a_6.

Der mit Alkohol-HCl erhaltene Ester wird aus Chloroform–Äthylalkohol zur Analyse nochmals umkrystallisiert, wobei die langsame Krystallisation im Gegensatz zum Methylester auffällt. Die Krystalle, längliche Blättchen, sind mäßig ausgebildet. Schmelzp. 211°.

Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,212 mg Subst.: 11,260 mg CO_2, 2,630 mg H_2O, 0,050 mg Asche. — 2,311 mg Subst.: 0,182 ccm N (15°, 724 mm). — 4,230 mg Subst.: 2,69 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{40}N_4O_4$	Ber.	C 72,97	H 6,75	N 9,46	$2(OC_2H_5)$	15,20
	Gef.	„ 72,91	„ 6,99	„ 8,98	„	12,32.

Gelinde Reduktion von Phäoporphyrin a_6 mit Jodwasserstoff.

Man gibt zu 0,1 g Phäoporphyrin a_6 100 ccm einer 1-proc. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig. Nach vierstündigem Stehen in der Kälte erhält man ein Porphyrin, das in Äther folgendes Spektrum zeigt:

I. $\underbrace{635{,}6—630{,}7}_{633{,}1}$; II. 591,3 ... $\underbrace{581{,}0—576{,}0}_{578{,}5}$; III. $\underbrace{563{,}5—550{,}7}_{557{,}1}$;

IV. $\underbrace{524{,}9—509{,}7}_{517{,}3}$; E.-Abs. 445,1.

Dieses Spektrum ändert sich auch nach 20stündigem Stehen des Reaktionsgemisches in der Kälte nicht. Es ist gegen das Phäoporphyrin nach Violett verschoben, ist aber nicht identisch mit dem Porphyrin II der alten Phäoporphyrin-Darstellung, dessen erster Rotstreifen etwas weiter gegen Rot liegt.

Das Reduktionsprodukt läßt sich aus Äther in sechsseitigen, rot durchscheinenden Blättchen isolieren und wurde zur Analyse bei 78° getrocknet. Ausbeute 40 Proc. des Ausgangsmaterials.

5,665 mg Subst.: 13,035 mg CO_2, 2,710 mg H_2O. — 2,612 mg Subst.: 0,224 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_5$	Ber.	C 69,96	H 6,01	N 9,89
	Gef.	„ 70,18	„ 5,99	„ 10,26.

Spektroskopisch *nicht* mit dem durch Chloroform-Extraktion von a_6 erhaltenen Porphyrin mit fünf Sauerstoffen identisch.

Saurer Abbau von Phäoporphyrin a_6 mittels Ameisensäure.

Erhitzt man reines Phäoporphyrin a_6 mit 95-proc. Ameisensäure, in der sich das Porphyrin mit rotvioletter

Digitized by Google

Farbe löst, 24 Stunden auf dem Sandbad zum Sieden, so erhält man *Phylloporphyrin* und ein schwächer basisches *Phäoporphyrin* a_3, spektroskopisch mit Phäoporphyrin a_6 identisch. Verwendet man das aus der vereinfachten Darstellung von Phäoporphyrin a_6 vor der Reinigung erhältliche Rohmaterial, so erhält man außer Phyllo- und Phäoporphyrin a_3 noch *Meta-phäoporphyrin* a_3, das die Salzsäurezahl des Rhodoporphyrins hat, aber bedeutend schwerer löslich ist. Die Aufarbeitung geschieht durch Überschichten der filtrierten Ameisensäurelösung mit viel Äther, auf 5 g Rohmaterial 3 Liter Äther, Verdünnen mit Wasser und genaue Neutralisation mit Ammoniak. Aus dem Äther werden die Porphyrine durch Salzsäurefraktionierung getrennt. Die Scheidung vollzieht sich wie folgt:

$^1/_2$-proc. HCl Phylloporphyrin, noch etwas unrein.
2- „ „ „ geringste Spuren Pyrro- und bereits Meta-phäoporphyrin a_3 von der HCl-Zahl 3,5.
4- „ „ Meta-phäoporphyrin a_3.
10- „ „ Meta-phäoporphyrin a_3 und Phäoporphyrin a_3.

Durch weiteres mehrfaches Fraktionieren der einzelnen Anteile werden die Porphyrine vollständig getrennt. Das Phylloporphyrin wird durch mehrfaches Hin- und Hertreiben über HCl-Äther gereinigt, krystallisiert prächtig, ist spektroskopisch mit Phylloporphyrin aus dem alkalischen Chlorophyllabbau identisch, ebenso sein Ester. Der Mischschmelzpunkt ergibt keine Depression.

Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,618, 5,090, mg Subst.: 12,590, 13,865 mg CO_2, 2,990, 3,005 mg H_2O. — 2,650, 2,522, 2,531 mg Subst.: 0,264 (20°, 712 mm), 0,244 (20°, 713 mm), 0,245 (18°, 715 mm) ccm N_2.

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 74,36, 74,29	„ 7,24, 6,61	„ 10,87, 10,72, 10,83.

Das *Meta-phäoporphyrin* a_3 wird ebenfalls durch mehrmaliges Fraktionieren gereinigt und durch Einengen des Äthers gewonnen. Es krystallisiert alsbald in häufig verwachsenen, länglichen bis rhombischen Blättchen. Prachtvolle,

Digitized by Google

schief abgeschnittene prismatische Blättchen (Fig. 3), die rot durchscheinen, werden aus Pyridin–Äther erhalten, aus dem zur Analyse krystallisiert wird.

Getrocknet bei 78° im Vakuum.

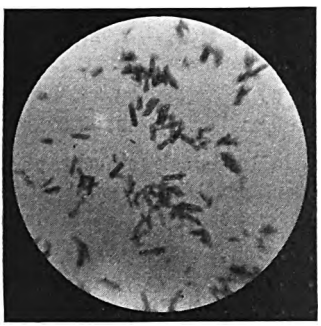


Fig. 3.

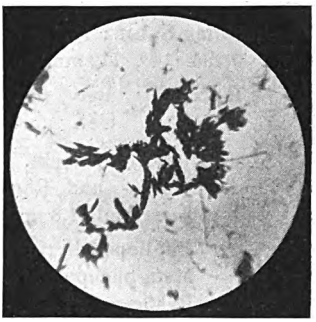


Fig. 4.

3,830, 5,290 mg Subst.: 10,240, 14,045 mg CO_2, 2,315, 3,035 mg H_2O, 0,020 mg Asche. — 2,829, 3,861 mg Subst.: 0,286 (19°, 715 mm), 0,387 (19°, 715 mm) ccm N_2.

$C_{31}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 72,94	H 6,66	N 10,98
	Gef.	„ 72,90, 72,68	„ 6,76, 6,44	„ 11,12, 11,03.

Die Substanz ist halogenfrei.

Das Spektrum in pyridinhaltigem Äther ist ziemlich unscharf:

I. $\underbrace{639{,}9—634{,}3}_{637{,}1}$ (unscharf); II. $\underbrace{589{,}2—571{,}4}_{580{,}3}$; III. (579,7);

IV. 561,8 ... $\underbrace{550{,}0—539{,}3}_{544{,}6}$; V. $\underbrace{517{,}6—497{,}3}_{507{,}4}$; E.-Abs. 437,9.

Reihenfolge der Intensität: III, IV, II, I.

Methylester. Der Ester krystallisiert rasch und gut in länglichen Blättchen (Fig. 4), rot durchscheinend, Aufsicht blauviolett. Schmelzp. 257°.

Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert, getrocknet bei 78°.

4,687 mg Subst.: 12,565 mg CO_2, 2,690 mg H_2O. — 2,971 mg Subst.: 0,282 ccm N (20°, 727 mm). — 5,370, 3,775 mg Subst.: 2,780, 2,380 mg AgJ.

$C_{32}H_{36}N_4O_3$

Ber.	C 73,28	H 6,87	N 10,68	1(OCH_3) 5,91,
Gef.	„ 73,11	„ 6,42	„ 10,58	„ 6,84, 8,33.

Digitized by Google

Das weiter aus dem Abbau resultierende Phäoporphyrin a_3 wird durch Einengen der durch Fraktionierung gereinigten ätherischen Lösung krystallisiert erhalten und durch Krystallisation aus Pyridin–Äther zur Analyse gereinigt. Getrocknet bei 78°.

4,598 mg Subst.: 12,340 mg CO_2, 2,590 mg H_2O. — 2,927, 3,020 mg Subst.: 0,286 (18°, 719 mm), 0,303 (20°, 718 mm) ccm N_2.

$C_{32}H_{34}N_4O_3$	Ber. C 73,56	H 6,51	N 10,73	
	Gef. „ 73,20	„ 6,30	„ 10,85,	11,02.

Phäoporphyrin a_3 flockt, aus Äther in Ammoniak gebracht, ebenso wie Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin Die Ausbeuten betragen: aus 21 g Rohmaterial 1,8 g reines Phäoporphyrin a_3. Aus diesem:

Phylloporphyrin	15 %
Meta-phäoporphyrin a_3	25 %
Phäoporphyrin a_3	15—20 %

Ameisensäure-Abbau von Phäoporphyrin a_4.

Man erhält nach 24-stündigem Kochen von reinem Phäoporphyrin a_4 mit Ameisensäure Phylloporphyrin. Die höheren Fraktionen enthalten Porphyrin, das mit Phäoporphyrin spektroskopisch identisch ist. Meta-phäoporphyrin a_3 tritt hier nicht auf.

Saurer Abbau von Phäoporphyrin a_3 mit Eisessig.

Anders als in Ameisensäure ist das Phäoporphyrin a_3 in kaltem Eisessig nicht löslich. Nach 24-stündigem Kochen wird eine grüne Lösung erhalten von folgendem Spektrum (in Äther):

I. $\underbrace{645{,}1—633{,}5}_{639{,}3}$; II. 606,5 . . . $\underbrace{600{,}5—588{,}3}_{594{,}3}$ . . . 579,3;

III. $\underbrace{565{,}4—558{,}9}_{562{,}1}$; E.-Abs. 471,1.

Reihenfolge der Intensität: II, I, III.

Bei der Fraktionierung wird ab 8-proc. HCl sehr wenig eines phäoporphyrinähnlichen Körpers erhalten. In 15-proc. HCl geht ein grün gefärbter Körper, der ein deutliches Maximum bei 594,5 zeigt.

Brenzweinsäure-Schmelze von Phäoporphyrin a_3.

Zur Schmelze von 2 g Brenzweinsäure, bei 110—120°, fügt man 5 Tropfen 48-proc. HBr und dann bei 130° 100 mg Porphyrin. Sodann wird $^1/_4$ Stunde auf 160—170° gehalten. Zur Aufarbeitung wird in

Alkali gelöst, dann nach Neutralisation mit Salzsäure in Äther getrieben. Spektroskopisch ließ sich keine Veränderung nachweisen. Ebenso blieb Phylloerythrin unter den Bedingungen dieses Versuchs unverändert (Mischschmelzpunkt der Ester ohne Depression). Nach den Erfahrungen anderer Versuche ist jedoch anzunehmen, daß aus Phäoporphyrin a_6 Phäoporphyrin a_4 entstanden ist, wenn nicht Phäoporphyrin a_3.

Abbau von Phäophytin, Phäophorbid a und Phäophorbid b mit Ameisensäure.

Man erhält in allen Fällen wenig Phylloporphyrin, aus Phäophorbid a und Phäophytin auch etwas Pyrroporphyrin, aus letzterem sehr wenig. Phäophorbid b ergab kein Pyrroporphyrin. Ferner war bei allen 3 Versuchen ein Gemisch einer ganzen Reihe von chlorin- und rhodinartigen Substanzen entstanden.

Iso-phäoporphyrin a_3 und Phäoporphyrin a_3 durch Ameisensäureabbau von Phäophytin.

In einem Bombenrohr wird 1 g Phäophytin mit einem Überschuß von 95-proc. Ameisensäure 6 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die Röhre zeigt beim Öffnen starken Druck. Man filtriert, versetzt im Scheidetrichter mit mindestens 3 Liter Äther, neutralisiert und fraktioniert nun die prachtvoll rot gefärbte ätherische Lösung.

Dabei ist störend, daß Phytol bzw. Abbauprodukte desselben schmierige Zwischenschichten ergeben, die oft erst nach langem vorsichtigem Schütteln zu scharfer Trennung der Schichten führen. Es ist zweckmäßig, nach dem Abtrennen der sauren Lösung diese schmierigen Flocken gesondert abzulassen und dabei mitgerissene ätherische Lösung wieder zurückzugeben.

Die $^1/_2$-proc. HCl gibt eine schmutziggrün-rote, mit Flocken durchsetzte Lösung, 1- und 2-proc. HCl nimmt ein Porphyrin auf, das in Äther eine äußerst charakteristische, scharfe Spektralerscheinung zeigt. Durch Zurückbringen in Äther aus $^1/_2$-proc. HCl wird dasselbe Porphyrin erhalten. Die 3-proc. HCl ist eine Zwischenfraktion, d. h. sie enthält dieses Porphyrin gemischt mit einem mit Phäoporphyrin a_6 spektroskopisch identischen. Der Unterschied beider Spektren, insbesondere der Lage und Intensität des ersten Streifens im Rot gestattet neben der sehr verschiedenen Salzsäurezahl eine leichte Trennung. Der Äther aus der

Digitized by Google

3-proc. Fraktion wird wieder mit 2-proc. HCl so lange behandelt, bis nur noch ein Phäoporphyrin a_6-Spektrum in Äther vorhanden ist. Ab 4-proc. HCl wird nur noch ein mit Phäoporphyrin a_6 identisches Porphyrin aufgenommen. Das stärker basische Porphyrin wird durch Hin- und Hertreiben zwischen Äther und Salzsäure gereinigt und zeigt nun in Äther folgendes charakteristische Spektrum, in dem vor allem die außerordentliche Intensität und Schärfe des ersten Streifens auffallen.

I. $\underbrace{623{,}5-617.4}_{620{,}4}$; II. (schwach) 610,2; III. (schwach) 594,8;
IV. 579,9 . . . $\underbrace{568{,}0-564{,}7}_{566{,}3}$; V. $\underbrace{535{,}1-523{,}3}_{529{,}2}$; VI. $\underbrace{509{,}5-482{,}3}_{495{,}9}$;
E.-Abs. 435,2.

Reihenfolge der Intensität: I, VI, IV, V, II, III.

In verdünnter Lösung erscheint das Spektrum stark differenziert. Der erste Streifen zeigt in diesem Fall bei 621,7 ein Intensitätsminimum, während sich der in stärkerer Lösung als Streifen mit Vorschatten erscheinende Streifen IV in zwei Maximas auflöst, und zwar $\underbrace{579{,}4-573{,}1}_{576{,}2}$ und $\underbrace{568{,}7-565{,}6}_{567{,}1}$. Streifen V zeigt zwei scharf ausgeprägte Maximas bei 529,8 und 524,9.

Zur Isolierung wird der Äther stark eingeengt (auf etwa 25—30 ccm bei 1 g angewendetem Phäophytin) und 24 Stunden zur Krystallisation stehengelassen. Man erhält sehr schön ausgebildete, einheitliche, prismatische Stäbchen, die rot durchscheinen und blauvioletten Oberflächenglanz besitzen. HCl-Zahl etwa 2,0. Das Material ist in Äther schwerer löslich als Pyrroporphyrin, doch bedeutend leichter als die übrigen Phäoporphyrine. Ausbeute 30 mg.

Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,753 mg Subst.: 12,820 mg CO_2, 2,910 mg H_2O. — 2,730 mg Subst.: 0,268 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 73,88	H 6,71	N 10,45
	Gef.	„ 73,56	„ 6,85	„ 10,74.

Das schwächer basische, spektroskopisch mit Phäoporphyrin a_6 identische Phäoporphyrin a_3 wird aus dem Gesamtäther mit 9-proc. HCl ausgezogen, wieder zurück-

Digitized by Google

getrieben und durch Einengen krystallisiert. Es erscheint dabei aus dem Äther in dünnen, gebogenen Nadeln, die genau aussehen wie Phylloerythrin aus Äther. Das Porphyrin ist jedoch in Äther leichter löslich als Phäoporphyrin und Phylloerythrin. Es muß auch bei der Krystallisation aus Pyridin–Äther zur Analyse mehr Äther als bei Phäoporphyrin a_6 zugesetzt werden. Es resultieren prismatische Nadeln (Fig. 5). Getrocknet bei 78° im Vakuum.

4,665 mg Subst.: 12,610 mg CO_2, 2,740 mg H_2O. — 3,395 mg Subst.: 0,336 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 73,88	H 6,71	N 10,45
	Gef.	„ 73,83	„ 6,59	„ 10,83.

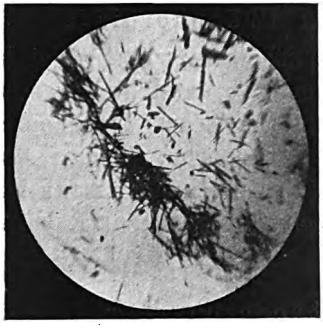


Fig. 5.

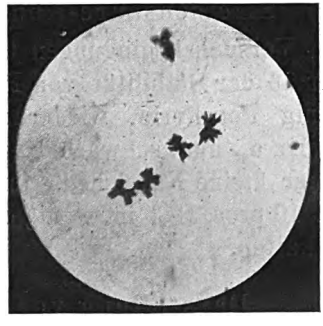


Fig. 6.

Methylester. Nach Veresterung mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff krystallisiert der Ester nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol in büschelförmig vereinigten Prismen (Fig. 6) vom Schmelzp. 250°. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,098 mg Subst.: 11,095 mg CO_2, 2,265 mg H_2O, 0,010 mg Asche. — 2,960 mg Subst.: 0,268 ccm N (18°, 713 mm). — 3,750 mg Subst.: 1,390 mg AgJ.

$C_{34}H_{38}N_4O_3$	Ber.	C 74,19	H 6,96	N 10,18	1(OCH_3) 5,63
	Gef.	„ 74,02	„ 6,02	„ 9,96	„ 4,90.

Ameisensäureabbau von Phäophorbid a.

Die angewendeten Versuchsbedingungen sind dieselben wie bei Phäophytin, ebenso die Aufarbeitung. Es resultiert

Digitized by Google

sehr wenig Isophäoporphyrin a_3, dagegen entsteht reichlich *Phäoporphyrin* a_3, das wiederum aus Äther in gebogenen Nadeln erhalten wird. Im Restäther nach der Extraktion mit 10-proc. HCl sehr wenig Chlorin. Zur Analyse aus Pyridin–Äther. Die Krystalle sind prismatisch, aber aus diesem Versuch flacher als aus Phäophytin.

Getrocknet bei 78° im Vakuum.[1])

4,413, 5,208, 4,023 mg Subst.: 11,895, 14,110, 10,870 mg CO_2, 2,495, 3,130, 2,340 mg H_2O. — 3,010 mg Subst.: 0,304 ccm N (22°, 714 mm).

	$C_{32}H_{36}N_4O_3$							
Ber.	C 73,88			H 6,71			N 10,45	
Gef.	„ 73,51	73,89	73,69	„ 6,73	6,72	6,51	„ 10,98.	

Ameisensäure-Abbau von Phäophorbid b.

Versuchsbedingungen und Aufarbeitung wie angegeben. Gemäß der Stabilität von Phäophorbid b entsteht nur sehr wenig Porphyrin, wiederum stark basisches Isophäoporphyrin a_3 und schwach basisches Phäoporphyrin a_3. Aus Äther kleine Nädelchen. Im Restäther nach der Extraktion mit 10-proc. HCl ist wenig eines schwach basischen Rhodins enthalten.

Darstellung von Isophäoporphyrin a_3 durch Abbau von Phäophorbid a mit Eisessig-HBr.

1 g Phäophorbid a wird mit 15 ccm Eisessig-HBr im Bombenrohr 2 Stunden auf 170—180° erhitzt. Zur Aufarbeitung werden je 3 Röhren vereinigt und ihr Inhalt im 5Liter-Scheidetrichter mit mindestens 3 Liter Äther versetzt und durch sorgfältige Neutralisation das Gesamtporphyrin (es entsteht als Nebenprodukt noch ein schwächer basisches Porphyrin mit einem Rotstreifen von 638, Isophäoporphyrin a_4) in Äther gebracht. Dabei scheidet sich ein Teil des Porphyrins mit Verunreinigungen als Flocken ab, die sorgfältig abgetrennt und filtriert werden. Die ätherische Lösung wird der Fraktionierung unterworfen, wobei prinzipiell von jeder Fraktion eine Probe durch Neutralisation

[1]) Die 2. und 3. C, H-Bestimmung verdanken wir Herrn Dr. Soltys in Graz.

Digitized by Google

wieder in Äther zu treiben ist, um spektroskopisch die Reinheit des extrahierten Materials zu prüfen. $^1/_2$-proc. Salzsäure nimmt bereits kräftig Isophäoporphyrin a_3 (620) auf. Ist diese salzsaure Lösung nicht rein rot, so ist sie durch nochmaliges Umtreiben über Äthersalzsäure zu reinigen. Zweckmäßig wird dabei nicht vollständig neutralisiert, wodurch die Verunreinigungen mit wenig Porphyrin in der wäßrigen Schicht bleiben. Der Äther wird sodann mit 2-proc. HCl extrahiert. 1-proc. HCl nimmt reines Iso-phäoporphyrin a_3 auf, 2-proc. anfangs reines Iso-phäoporphyrin a_3, dann aber ein Gemisch mit schwächer basischem Material. Manchmal tritt dieses Gemisch auch erst im 3-proc. salzsauren Extrakt auf. Man schüttelt mit jeweils 300 ccm 2-proc. HCl aus und prüft jedesmal auf Reinheit. Das Porphyringemisch zeichnet sich durch einen scharfen Doppelstreifen im Rot aus.

Mit dem ersten Auszug von Gemisch beendet man die Fraktionierung mit der betreffenden Salzsäurekonzentration und geht zur nächsthöheren, 3-proc. über. Mit dieser wird wieder in Portionen von 300 ccm so lange extrahiert, bis nur noch das schwächer basische Porphyrin nachzuweisen ist. Dieses wird sodann mit 9—10-proc. HCl vollständig extrahiert. Sind die Mischfraktionen klein, so werden sie verworfen, sind sie groß, so werden sie in reichlich Äther zurückgetrieben und einer neuerlichen Fraktionierung unterzogen. Die dabei erhaltene Mischfraktion wird nicht berücksichtigt. Die filtrierten Flocken werden mit den Filtern in konz. HCl verrührt und nach Stehen über Nacht auf einer Jenaer Glas-Filternutsche abgesaugt. Die salzsaure Lösung wird durch Neutralisation unter Äther wieder des Farbstoffs beraubt und die ätherische Lösung wie angegeben fraktioniert. Spektroskopisch gleiche Fraktionen werden vereinigt. Die Isolierung der Porphyrine erfolgt so, daß nach Wiederaufnahme in Äther dieser eingeengt wird. Dabei liefert das Iso-phäoporphyrin eine prächtige Krystallisation lebhaft glänzender Prismen (Fig. 7). Spektroskopisch völlige Identität mit dem aus Phäophytin mittels Ameisensäure unter Druck erhaltenen Porphyrin. Salzsäurezahl

Digitized by Google

ebenso 2,0. Ferner ist das Material spektroskopisch identisch mit einem der von H. Fischer und Treibs[1]) bei der Decarboxylierung von Phäoporphyrin a_6 erhaltenen Porphyrine.

Fig. 7.

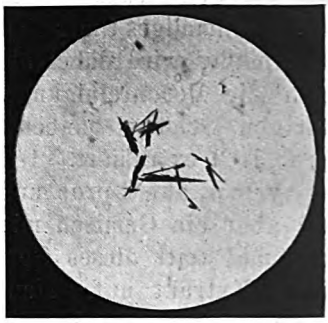


Fig. 8.

Während dieses jedoch nicht mehr alkalilöslich, d. h. keine Carbonsäure mehr ist, besitzt das beim sauren Abbau von Phäophytin oder Phäophorbid erhaltene Material noch saure Natur. Auch die Analyse bestätigt die Identität der beim sauren Abbau erhaltenen Isophäoporphyrine a_3, ebenso der keine Depression liefernde Misch-Schmelzpunkt ihrer Ester.

Zur Analyse umfraktioniert und bei 78° im Vakuum getrocknet. Zersetzung etwa 300°.

4,602 mg Subst.: 12,425 mg CO_2, 2,795 mg H_2O. — 2,705 mg Subst.: 0,264 ccm N (19°, 718 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 73,88	H 6,71	N 10,45
	Gef.	„ 73,63	„ 6,79	„ 10,73.[2])

Isophäoporphyrin a_3 bleibt in Ammoniak gelöst, nachdem es aus der ätherischen Lösung extrahiert ist.

Bei der Oxydation des Iso-phäoporphyrins a_3 mit PbO_2 in Chloroform wird kein Xanthoporphinogen erhalten, wie diese Reaktion auch bei Phylloporphyrin[3]) und Chloroporphyrin[4]) auf Schwierigkeiten stößt.

[1]) Unveröffentlicht.

[2]) Herrn Dr. Soltys in Graz verdanken wir übereinstimmende Werte mit C 73,66 und 73,60, H 6,75 u. 6,74.

[3]) H. Fischer u. Meth. Unveröffentlicht.

[4]) H. Fischer u. Moldenhauer. Unveröffentlicht.

Digitized by Google

Das schwächer basische Isophäo-Porphyrin a_4 krystallisiert beim Einengen des Äthers nicht sehr gut, auch läßt es sich sehr schlecht aus Pyridin-Äther umkrystallisieren, gut dagegen aus Pyridin-Eisessig.

Diese Krystallisation wurde zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,205 mg Subst.: 13,505 mg CO_2, 2,770 mg H_2O. — 3,195 mg Subst.: 0,294 ccm N (20°, 710 mm).

$C_{32}H_{36}N_4O_4$	Ber.	C 71,11	H 6,66	N 10,37
	Gef.	„ 70,76	„ 5,95	„ 10,01.

Das Porphyrin hat folgendes Spektrum:

I. $\underbrace{641{,}3—634{,}8}_{638{,}1}$; II. Schatten bei 600,1; III. 591,3 ... $\underbrace{582{,}6—579{,}7}_{581{,}2}$;
IV. 559,7 ... $\underbrace{552{,}0—544{,}2}_{548{,}1}$; V. $\underbrace{518{,}8—504{,}1}_{511{,}4}$; E.-Abs. 439,1.

Intensität: I, V, IV, III, II.

Bei der Extraktion von Isophäoporphyrin a_4 mittels Ammoniak aus ätherischer Lösung flockt das Porphyrin teilweise aus.

Veresterung von Iso-phäoporphyrin a_3.

a) Mit methylalkoholischer Salzsäure. Der Ester krystallisiert in prismatischen Nadeln (Fig. 8) vom Schmelzp. 258°. Spektrum identisch mit dem der freien Säure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methylalkohol zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,148 mg Subst.: 11,475 mg CO_2, 2,665 mg H_2O. — 2,335 mg Subst.: 0,217 ccm N (19°, 710 mm). — 5,648 mg Subst.: 2,480 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,45	H 6,57	N 10,22	1(OCH_3) 5,65
	Gef.	„ 75,45	„ 7,19	„ 10,15	„ 5,80.

b) Mit Diazomethan. Man löst in Aceton und fügt die ätherische Diazomethanlösung zu. Nach mehrtägigem Stehen ist der Ester ohne sichtbare Stickstoffentwicklung gebildet. Es wird eingeengt, wobei der Ester in sehr langen Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 257°. Zur Analyse zweimal aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,435 mg Subst.: 14,905 mg CO_2, 3,295 mg H_2O. — 3,270 mg Subst.: 0,309 ccm N (19°, 710 mm). — 3,660 mg Subst.: 1,58 mg AgJ.

Digitized by Google

$C_{34}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C 74,45	H 6,57	N 10,22	1(OCH_3) 5,65
	Gef.	„ 74,79	„ 6,78	„ 10,09	„ 5,70.

Eisensalz des Iso-phäoporphyrins a_3. Man löst das Porphyrin in Eisessig und fügt zu der heißen Lösung eine filtrierte Lösung von Ferroacetat, bereitet durch Lösen von Eisenpulver in Eisessig. Das Eisensalz krystallisiert in sehr schönen, einheitlichen, kurzen Nadeln, die bei großer Vorsicht aus Pyridin-Eisessig-Wasser umkrystallisiert werden können. Man löst zu diesem Zweck in Pyridin, gibt die gleiche Menge Eisessig zu, kocht auf, versetzt tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, gibt nun noch einige Tropfen Pyridin zu und erhitzt nochmals zum Sieden. Beim Erkalten und längerem Stehen werden quadratische, blauviolett durchscheinende Krystalle erhalten. Doch läßt sich diese Methode nur mit sehr kleinen Substanzmengen durchführen.

Zur Analyse wurde deshalb das einheitliche und reine Rohmaterial sorgfältig und lange mit heißem Wasser ausgewaschen, dann mit Eisessig und schließlich mit Äther. Getrocknet bei 78° im Vakuum.

4,133 mg Subst.: 9,660 mg CO_2, 1,970 mg H_2O, 0,523 mg Fe_2O_3.— 3,930 mg Subst.: 0,312 ccm N (18°, 713 mm). — 6,764 mg Subst.: 1,650 mg AgCl.

$C_{33}H_{34}N_4O_6FeCl$	Ber.	C 63,36	H 5,44	N 8,96	Fe 8,96	Cl 5,60
	Gef.	„ 63,74	„ 5,33	„ 8,74	„ 8,85	„ 6,03.

Spektrum des Eisensalzes in Chloroform (Lösung braunrot):

I. $\underbrace{547{,}3—535{,}5}_{541{,}4}$; II. $\underbrace{516{,}3—486{,}3}_{501{,}3}$; E.-Abs. 445,6.

Mit Pyridin und Hydrazinhydrat (Umschlag nach Rot) wird folgendes Hämochromogen erhalten:

I. $\underbrace{555{,}0—542{,}7}_{548{,}8}$; II. $\underbrace{530{,}2—503{,}7}_{516{,}9}$.

Kupfersalz. Es wird hergestellt durch Aufkochen der Eisessiglösung des Porphyrins mit einer Lösung von Kupferacetat in Eisessig. Umkrystallisiert aus Pyridin-Eisessig, mit Eisessig, dann mit Äther nachgewaschen. Es krystallisiert mäßig gut in Nädelchen von roter Farbe. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,605 mg Subst.: 11,390 mg CO_2, 2,425 mg H_2O, 0,613 mg CuO.— 3,475 mg Subst.: 0,292 ccm N (18°,710 mm). — 5,065 mg Subst. (bei 120° getrocknet): 12,175 mg CO_2, 2,460 mg H_2O, 0,635 mg CuO. — 3,065 mg Subst.: 0,276 ccm N (19°,708 mm).

Digitized by Google

$C_{33}H_{34}N_4O_3Cu$

Ber.	C 66,22		H 5,68		N 9,36	Cu 10,73	
Gef.	„ 67,46	65,56	„ 5,89	5,43	„ 9,21 9,81	„ 10,63	10,01.

Spektrum des Kupfersalzes in Pyridin:

I. $\underbrace{574{,}2—556{,}6}_{565{,}4}$; II. $\underbrace{541{,}3—518{,}2}_{529{,}7}$; E.-Abs. 437,7.

Phyllin des Iso-phäoporphyrins a_3.

a) Nach Grignard. 1 g Magnesiumspäne werden mit wenig absolutem Äther übergossen, dazu tropfenweise eine Lösung von 6 g Jodmethyl in absolutem Äther gegeben. Nach abgeklungener Reaktion läßt man eine Suspension von 100 mg Isophäoporphyrin a_3 in absolutem Äther zufließen und kocht eine Stunde. Man zersetzt dann mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und erhält eine ätherische Lösung des Phyllins, die orange fluoresziert.

Spektrum:

I. $\underbrace{584{,}5—577{,}3}_{580{,}9}$; II. $\underbrace{551{,}8—536{,}7}_{544{,}2}$; E.-Abs. 426,0.

$^1/_2$-proc. Salzsäure zersetzt nicht, mit 1-proc. HCl tritt beginnende Zersetzung ein, mit 2-proc. merkliche, mit 5-proc. sofortige und vollständige Zersetzung. Nach Zersetzung ist das Ätherspektrum identisch mit dem des Isophäoporphyrins a_3. Beim Einengen der ätherischen Lösung des Phyllins wird dieses in mäßig ausgebildeten kleinen Prismen erhalten. Da Umkrystallisation nicht gelang, wurde das sorgfältig ausgewaschene Rohmaterial zur Analyse bei 120° im Vakuum getrocknet.

5,015 mg Subst.: 12,545 mg CO_2, 2,910 mg H_2O, 0,350 mg MgO. — 3,475 mg Subst.: 0,282 ccm N (20°, 710 mm).

$C_{36}H_{40}N_4MgO_5$

Ber.	C 68,35		H 6,33		N 8,86	Mg 3,79	OC_2H_5 0
Gef.	„ 68,17		„ 6,49		„ 8,83	„ 4,21	„ 0.

b) Darstellung in alkalischem Medium. Da das Isophäoporphyrin a_3 mit Alkali keinen Abbau erfährt, kann mit 30-proc. methylalkoholischem Kali und Magnesiumoxyd im Druckrohr durch 6 stündiges Erhitzen auf 180° ebenfalls das Phyllin erhalten werden. Es ist stark basisch und läßt sich demgemäß durch Verdünnen schwer aus der alkalischen Flüssigkeit entfernen. Man neutralisiert deshalb vorsichtig, aber nicht

Digitized by Google

vollkommen mit verdünnter Salzsäure. Bis zum genauen Neutralpunkt wird sehr vorsichtig verdünnte Phosphorsäure benutzt, denn auch diese zersetzt bereits das Phyllin. Isolierung durch Einengen des Äthers. Beide Phylline sind spektroskopisch identisch.

Eisensalz von Phäoporphyrin a_3.

Da das Porphyrin in Eisessig schwer löslich ist, wird in wenig Pyridin gelöst, dann die heiße Eisessiglösung von Ferroacetat und einige Körnchen NaCl zugefügt und aufgekocht. Es erfolgt Farbumschlag nach Braunrot, wobei das Spektrum des Komplexsalzes erscheint. Die Ausbeute ist sehr schlecht, auch ist das Material sehr schlecht krystallisiert, in Analogie zu den Eisensalzen von Phäoporphyrin a_6 und a_4.

Spektrum in Pyridin:

I. $\underbrace{600{,}3—590{,}0}_{595{,}1}$ ... 571,9; II. $\underbrace{559{,}3—547{,}8}_{553{,}5}$; E.-Abs. 492,3.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Mit Hydrazinhydrat erfährt das Spektrum eine kolossale Verstärkung.

I. $\underbrace{601{,}6—568{,}7}_{585{,}9}$ ... 548,9; II. $\underbrace{538{,}3—525{,}5}_{531{,}9}$; E.-Abs. 477,5.

Kupfersalz von Phäoporphyrin a_3. Die Herstellung geschieht wie üblich, zur Lösung des Porphyrins bedient man sich des Pyridins. Aus Pyridin-Eisessig werden Nadeln von dunkelvioletter Farbe erhalten. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,378 mg Subst.: 12,890 mg CO_2, 2,605 mg H_2O, 0,695 mg CuO. — 2,950 mg Subst.: 0,248 ccm N (19°, 710 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_3Cu$	Ber.	C 66,22	H 5,68	N 9,36	Cu 10,73
	Gef.	„ 65,37	„ 5,42	„ 9,40	„ 10,32

Spektrum in Pyridin:

I. $\underbrace{596{,}8—588{,}3}_{592{,}5}$; ... $\underbrace{583{,}0—575{,}0}_{579{,}0}$; II. $\underbrace{547{,}1—539{,}0}_{543{,}1}$; ... $\underbrace{533{,}0—520{,}2}_{527{,}1}$; E.-Abs. 437,2.

Kupfersalz von Phäoporphyrin a_4. Man löst in Pyridin und gibt siedend eine Lösung von Kupferacetat in Eisessig zu. Nach tagelangem Stehen krystallisiert sehr wenig Komplexsalz von schlechter Beschaffenheit, das in Eisessig nahezu unlöslich ist. Zur Analyse wird aus Pyridin-Eisessig krystallisiert. Es resultieren feine Nädelchen, die bei 78° im Vakuum getrocknet werden.

4,321 mg Subst.: 10,170 mg CO_2, 2,150 mg H_2O, 0,563 mg CuO. — 3,100 mg Subst.: 0,246 ccm N (19°, 725 mm).

Digitized by Google

$C_{32}H_{32}N_4O_4Cu$	Ber.:	C 64,00	H 5,33	N 9,33	Cu 10,66
	Gef.	„ 64,19	„ 5,57	„ 8,86	„ 10,41

Der alkalische Abbau von Phäoporphyrinen mit 3 Sauerstoffatomen.

Phäoporphyrin a_3 wird unter den Bedingungen des Phylloporphyrinabbaus größtenteils zerstört und liefert wenig Pyrro- und Rhodoporphyrin, kein Phylloporphyrin. (Im Gegensatz dazu liefert das spektroskopisch identische Phylloerythrin Phylloporphyrin). Iso-phäoporphyrin a_3 wird nicht abgebaut, auch nicht bei 8-stündigem Erhitzen unter Druck bei 180°. Meta-phäoporphyrin a_3 liefert bessere Ausbeuten an Pyrro- und Rhodoporphyrin, dagegen auch kein Phylloporphyrin. Die Farbreaktion der sauren Abbauporphyrine des Chlorophylls mit methylalkoholischer Kalilauge sind charakteristisch (s. Tabelle S. 198).

Der saure Abbau des Phäoporphyrinesters (O_5) mit Ameisensäure.

Man kocht unter Rückfluß 24 Stunden und filtriert nach dem Erkalten von einem nicht unerheblichen Rückstand ab. Die ameisensaure Lösung wird mit Äther überschichtet, die gebildeten Farbstoffe durch Verdünnen und Neutralisation in den Äther übergeführt. Die Fraktionierung bereitet hier besondere Schwierigkeiten, da eine Reihe von Porphyrinen mit nahe beieinanderliegender Salzsäurezahl entstehen. Bei der ersten Fraktionierung werden durchwegs Gemische von Porphyrinen erhalten, die zwar spektroskopisch verschieden, deren Absorptionsbanden jedoch nur wenig verschoben sind. Nach 3—4maliger sorgfältigster Fraktionierung werden definierte Körper getrennt. Dabei hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, die anfangs erhaltenen Mischfraktionen in Salzsäure jeweils gründlich mit Äther zu waschen, der dabei einen großen Teil des schwächer basischen mitgerissenen Anteils des Gemisches wieder aus der Salzsäure herausnimmt. Diese ätherischen Auszüge werden mit der nächsthöheren zur Fraktionierung verwendeten Salzsäure extrahiert und die entsprechenden

Digitized by Google

salzsauren Extrakte vereinigt. Man gelangt zu reinen Fraktionen in $^1/_2$, 1, 2, 3, 4 und 9-proc. Salzsäure, die in ausreichender Menge die folgenden reinen Porphyrine liefern:

1-proc. HCl liefert ein Porphyrin folgenden Spektrums:

I. 634,4—629,4 (631,9); II. 590,4 ... 579,0—574,0 (576,5); III. 545,5—532,7 (539,1);
IV. 518,7—492,1 (505,4); E. Abs. etwa 437,9. Intensität: IV, II, I, III.

Das Porphyrin ist in Chloroform unlöslich, alkalilöslich ist demnach kein Ester mehr, sondern freie Säure. Es krystallisiert aus Äther in mäßig ausgebildeten, flachen, kleinen Prismen. Die Ausbeute ist schlecht. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

3,900 mg Subst.: 10,045 mg CO_2, 2300 mg H_2O. — 3,196 mg Subst.: 0,274 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,21	N 9,65
	Gef.	„ 70,25	„ 6,60	„ 9,50.

2-proc. HCl liefert ein Porphyrin folgenden Spektrums:

I. (äußerst schwach und verwaschen) 638,2—630,6 (634,4); II. 593,6—575,7 (584,6);
III. 555,0—539,9 (547,4); IV. 520,8—498,1 (509,4); E.-Abs. (auffallend scharf) 439,5.

Aus Äther werden ausgezeichnet krystallisierte, prachtvoll blauviolett glänzende, rot durchscheinende Rhomben erhalten. Der Ester dieser Säure krystallisiert in rot durchscheinenden Prismen vom Schmelzp. 271°.

Die freie Säure wurde zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,129 mg Subst.: 13,380 mg CO_2, 3,170 mg H_2O. — 2,730 mg Subst.: 0,246 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{32}H_{36}N_4O_4$	Ber.	C 71,11	H 6,66	N 10,37
	Gef.	„ 71,15	„ 6,91	„ 10,04.

10-proc. HCl liefert ein Porphyrin folgenden Spektrums:

I. (schwach) 635,6; II. 592,1 ... 582,9—577,4 (580,1); III. 562,2—552,2 (557,2);
IV. 524,3—512,3 (518,3); E.-Abs. 441,3.

Intensitäts-Reihenfolge: III, II, IV, I.

Das Spektrum ist unschärfer als das allgemeine Phäoporphyrin-Spektrum, aber vom gleichen Typ.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde aus Pyridin-Äther umkrystallisiert und es wurden schief abgeschnittene prismatische Krystalle erhalten. In Äther etwas leichter löslich als Phäoporphyrin a_6, eine allgemeine Eigenschaft der Porphyrine mit kleinerem Sauerstoffgehalt. Getrocknet bei 78° im Vakuum.

5,215 mg Subst.: 13,750 mg CO_2 2,945 mg H_2O. — 3,195 mg Subst.: 0,304 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_4$	Ber.	C 71,74	H 6,52	N 10,14
	Gef.	„ 71,91	„ 6,32	„ 10,70

Der Rückstand aus der Ameisensäure-Reaktion besteht aus einem Gemisch von freier Säure und unverseiftem Ester. Zur Isolierung des Esters wurde ein Teil des Rückstandes in kaltem Chloroform gelöst, eingeengt, von ausgeschiedener Säure filtriert und mit Methylalkohol zur Krystallisation gebracht. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt und so ein reiner, in kleinen Blättchen krystallisierender Ester vom Schmelzp. 265° erhalten. Ein Misch-Schmelzpunkt mit a_6-Ester ergab keine Depression.

Zur Isolierung der freien Säure wurde ein Teil des Rückstandes in Pyridin gelöst, viel Äther zugesetzt und die Säure mit wäßrigem Alkali extrahiert. Aus diesem wurde durch einen Überschuß von 4-proc. HCl (um das Pyridin in der wäßrigen Schicht festzuhalten) wieder in Äther gebracht und aus diesem krystallisiert.

Zur Analyse im Vakuum bei 78° getrocknet.

4,550 mg Subst.: 12,125 mg CO_2, 2,560 mg H_2O. — 2,820 mg Subst.: 0,265 ccm N (17°, 696 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_4$	Ber.	C 72,34	H 6,38	N 9,93
	Gef.	„ 72,68	„ 6,29	„ 10,14

Der Ester ist demnach gegen den Angriff der Ameisensäure bedeutend stabiler als die freie Säure, die neben Phylloporphyrin, das hier nicht auftritt, nur Porphyrine mit mit 3 Sauerstoffatomen liefert.

Abbau von Phäophytin mit Ameisensäure unter Eisenzusatz.

Man erhitzt Phäophytin mit Ameisensäure und Eisenpulver unter ständigem Schütteln 24 Stunden lang zum Kochen. Nach dem Erkalten wird vom gebildeten Eisen-

Digitized by Google

formiat abgesaugt, die gebildeten Farbstoffe aus der Ameisensäure durch Neutralisation in Äther übergeführt und nun fraktioniert. Auch hier treten die durch Zersetzungsprodukte des Phytols bedingten Emulsionen auf, zu deren Trennung man lange Zeit braucht. Die 3-proc. HCl liefert eine reichliche Fraktion nach mehrmaliger Reinigung durch Umfraktionierung.

Das Ätherspektrum des erhaltenen Porphyrins ist ähnlich dem des aus a_5-Rohmaterial mit Ameisensäure gewonnenen Meta-phäoporphyrins a_3, aber nicht damit identisch.

I. (äußerst schwach) $\underbrace{639{,}2—629{,}8}_{634{,}5}$; II. 588,2 ... $\underbrace{578{,}3—571{,}8}_{575{,}0}$

III. $\underbrace{558{,}1—538{,}8}_{548{,}4}$; IV. $\underbrace{521{,}4—499{,}5}_{510{,}4}$; E.-Abs. 441,7.

Das Porphyrin krystallisiert aus Äther in mäßig ausgebildeten Blättchen, die zur Analyse im Vakuum bei 78° getrocknet wurden.

4,320 mg Subst.: 10,970 mg CO_2, 2,230 mg H_2O. — 2,650 mg Subst.: 0,245 ccm N (17°, 698 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_5$	Ber.	C 69,31	H 6,13	N 10,11
	Gef.	„ 69,26	„ 5,78	„ 9,96.

Der Restäther der Fraktionierung enthält wenig eines mit Phäoporphyrin spektroskopisch identischen Materials.

Behandlung von Phäoporphyrin a_6 mit 20-proc. Oleum.

Man löst 0,1 g Phäoporphyrin a_6 kalt in 15 ccm Oleum, läßt 10 Minuten stehen, gießt sodann auf Eis und schüttelt nach weiterem starkem Verdünnen mit viel Äther aus, der den gebildeten Farbstoff aufnimmt.

Das Spektrum des neuen Körpers ist stark gegen a_6 nach Violett verschoben.

I. $\underbrace{632{,}9—629{,}1}_{631{,}0}$; II. 590,1 ... $\underbrace{578{,}7—574{,}0}_{576{,}3}$; III. $\underbrace{559{,}9—549{,}8}_{554{,}8}$;

IV. $\underbrace{523{,}3—510{,}1}_{516{,}7}$; E.-Abs. 439,1.

Reihenfolge der Intensität: III, I, II, IV.

Gegen Phäoporphyrin a_6 hat der Rotstreifen eine bedeutende Verstärkung erfahren. Salzsäurezahl 4. Die Lösung in HCl ist grünblau und zeigt ein unscharfes Spektrum.

Digitized by Google

I. 630,0—616,8; 623,4 II. 583,3—556,3; 569,8 E..-Abs. 447,0.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Auch dieses Spektrum ist gegen das salzsaure von Phäoporphyrin a_3, a_4 und Phylloerythrin, die untereinander identisch sind, verschoben. a_6 verdünnt gelöst in 17-proc. HCl gibt folgende Zahlen:

I. 626,9—618,3; 622,6 II. 610,9—604,2; 607,5 III. 582,6 ... 574,3—565,8; 570,1

IV. 559,3—552,8; 556,1 E.-Abs. 446,2.

Das mit Oleum erhaltene, aus Äther isolierte Material wurde aus Pyridin-Äther umkrystallisiert und lieferte quadratische Blättchen von violettem Oberflächenglanz, die grün durchscheinen.

Zur Analyse bei 78° getrocknet.

4,615 mg Subst.: 11,170 mg CO_2, 2,535 mg H_2O. — 3,200 mg Subst. 0,265 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{33}H_{38}N_4O_7$	Ber.	C. 65,78	H 6,31	N 9,30
	Gef.	„ 66,01	„ 6,15	„ 9,27.

Die Substanz enthält keinen Schwefel. Mit Oleum in der Kälte reagieren Phäoporphyrin a_3 und Isophäoporphyrin a_3 nicht, Phäoporphyrin a_5 scheint eine schwache Rechtsverschiebung des Spektrums zu geben, während Phäoporphyrin a_4 um den gleichen Betrag wie Phäoporphyrin a_6 nach Violett verschoben wird.

Versuch der Bromierung von Iso-phäoporphyrin a_3 in der Kälte.

0,1 g Porphyrin werden in Eisessig gelöst und dazu einige Tropfen 48-proc. Bromwasserstoffsäure, sodann tropfenweise 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Dabei trübt sich die Reaktionsflüssigkeit und scheidet eine dunkle ölige Substanz ab, die beim Stehen über Nacht zu einer roten bis violetten Masse erstarrt. Es wird abgesaugt und die Mutterlauge so wie oben weiter behandelt, bis sie nicht mehr rot, sondern gelb gefärbt ist. Die vereinigten Fällungen werden in Aceton gelöst und über Nacht sich selbst überlassen, sodann das Aceton im Vakuum entfernt. Man löst den Rückstand in Methylalkohol, gibt Äther zu und wäscht den Methylalkohol sorgfältig mit Wasser aus. Die ätherische Lösung wird eingeengt, wobei das Material in durchwegs verwachsenen spießigen Krystallen erhalten wird, die rot durchscheinen. Die Analyse ergab keine stöchiometrische Menge an Brom. Das Spektrum ist gegen das des Isophäoporphyrins a_3 verschoben, und zwar Streifen V stark und VI wenig nach Rot.

Digitized by Google

I. 622,9—618,3; 620,6 II. Schatten bei etwa 610,4; III. Schatten bei etwa 594,7; IV. 579,3 ... 568,1—564,4; 566,2 V. 538,6—530,7; 534,6 VI. 511,8—490,4; 501,1. E.-Abs. 433,5.

Es besteht spektroskopische Identität mit dem von H. Fischer und Moldenhauer[1]) beim Abbau von Chlorin e mit Eisessigbromwasserstoff im Druckrohr neben viel Phylloporphyrin erhaltenen Material.

Abbau von Phäophytin mit Bernsteinsäure.

Man verreibt 3 g Phäophytin mit 6 g Bernsteinsäure innig und erhitzt im Salpeterbad 2 Minuten auf 265°. Die erkaltete Schmelze wird gründlich zerkleinert und mit konz. HCl turbiniert, sodann auf einem Jenaer Glasfilter abgesaugt, die Salzsäure unter Eiszugabe verdünnt, mit Äther überschichtet, durch Neutralisation der Farbstoff in Äther gebracht und durch Einengen desselben isoliert. Man krystallisiert aus Pyridin–Äther um und erhält glänzende, große, rot durchscheinende Prismen, die spektroskopisch mit a_6 identisch sind. Ausbeute sehr schlecht. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

6,070 mg Subst.: 16,245 mg CO_2, 3,810 mg H_2O, 0,090 mg Asche. — 3,610 mg Subst.: 0,349 ccm N (20°, 705 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 74,16	H 6,36	N 10,49
	Gef.	„ 74,09	„ 6,19	„ 10,60.

Umkrystallisation von Phyllo-erythrin aus Chloroform durch Extraktion.

Es wurden sehr schön ausgebildete, nahezu quadratische, bräunlich durchscheinende Blättchen (Fig. 9) erhalten. Zur Analyse bei 78° getrocknet. Beilstein stark positiv.

4,444, 4,417 mg Subst.: 10,955, 10,885 mg CO_2, 2,315, 2,295 mg H_2O. — 2,362, 3,122 mg Subst.: 0,201 (19°, 715 mm), 0,270 (19°, 715 mm) ccm N_2. — 2,395, 3,749 mg Subst.: 0,85, 1,35 mg AgCl.

$2(C_{33}H_{34}N_4O_3).CHCl_3$	Ber.	C 67,79	H 5,82	N 9,44	Cl 8,85
$2(C_{33}H_{34}N_4O_3).CHCl_3$	„	„ 67,12	„ 5,93	„ 9,63	„ 9,03
	Gef.	„ 67,23	„ 5,83	„ 9,36	„ 8,78
	„	„ 67,21	„ 5,81	„ 9,51	„ 8,90.

[1]) Unveröffentlicht.

Digitized by Google

Demnach krystallisieren 2 Mol Phylloerythrin mit 1 $CHCl_3$.

Als „*Phyllerythro-porphyrin*“ in gleicher Weise umkrystallisiert wurde, resultierten auch rot durchscheinende, sechseckige Blättchen; Beilstein stark positiv. Die Analysenwerte sind oben jeweils an zweiter Stelle angegeben. Demnach findet bei der Umkrystallisation von Phylloerythrin aus Pyridin–Eisessig kein Abbau statt.

Phyllo-erythrin aus Pyridin–Äther krystallisiert.

Man erhielt längliche Blättchen, die, rot durchscheinend, in der Aufsicht blau-violett sind (Fig. 10); Beilstein negativ. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

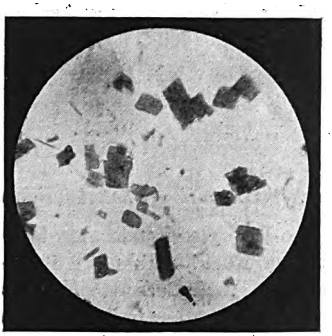


Fig. 9.

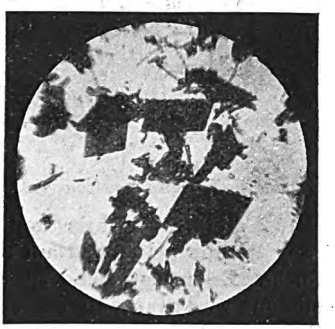


Fig. 10.

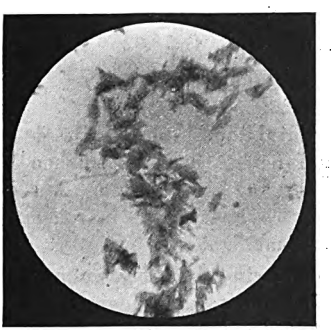


Fig. 11.

Phylloerythrin, das nach der Vorschrift von Löbisch und Fischler[1]) dargestellt und dabei nicht mit Chloroform in Berührung gebracht wurde, ergab nach der Umkrystallisation aus Pyridin–Äther die an 2. Stelle angeführten Werte.

[1]) M. 1903, 335.

Digitized by Google

4,780, 4,925 mg Subst.: 12,910, 13,180 mg CO_2, 2,770, 2,815 mg H_2O, 0,040, 0,015 mg Asche. — 2,520, 3,430 mg Subst.: 0,245 (18°, 714 mm), 0,325 (18°, 716 mm) ccm N_2.

$C_{33}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 73,56		H 6,51		N 10,73	
	Gef.	„ 73,66	73,21	„ 6,48	6,41	„ 10,71	10,72.

Behandlung von Phylloerythrin mit Ameisensäure im Druckrohr bei 150—160°.

Es erfolgt keine spektroskopische Veränderung. Nach Isolierung wird aus Pyridin–Äther umkrystallisiert bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,995 mg Subst.: 16,230 mg CO_2, 3,380 mg H_2O, 0,015 mg Asche. — 2,975 mg Subst.: 0,279 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 73,56	H 6,51	N 10,73
$C_{33}H_{34}N_4O_3$	„	„ 74,16	„ 6,37	„ 10,49
	Gef.	„ 74,02	„ 6,32	„ 10,52.

Versuch der Kondensation von Phylloerythrin mit o-Phenylendiamin.

0,2 g Phylloerythrin und 0,05 g o-Phenylendiamin werden in 15 ccm Pyridin gelöst und am Sandbad am Rückflußkühler 4 Stunden gekocht. Es erfolgt keine spektroskopische Veränderung. Nach der Isolierung wird zur Analyse zweimal aus Pyridin–Äther umkrystallisiert, wobei schmale Prismen resultieren. Getrocknet bei 78° im Vakuum.

4,923 mg Subst.: 13,275 mg CO_2, 2,725 mg H_2O, 0,025 mg Asche. — 3,150 mg Subst.: 0,314 ccm N (19°, 720 mm).

Ber. wie oben Gef. C 73,92 H 6,22 N 11,04.

Die Phylloerythrinbildung außerhalb des Tierkörpers herbeizuführen, wäre von Interesse und bei solchen Versuchen wäre wohl selten ein glatter Übergang zu erwarten. Aus diesem Grunde haben wir die Isolierung des Phylloerythrins in rohem Zustand versucht und diese gelingt mit Diazomethan.

Das Rohphylloerythrin wird in gewohnter Weise mit ätherischer Diazomethanlösung behandelt. Nach dem Einengen krystallisieren auf Zusatz von Methylalkohol neben Ester auch Gallensäureester, die nach dem Absaugen durch Aufkochen mit Methylalkohol weggelöst werden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bleibt der reine Phylloerythrinester in glitzernden Krystallen zurück. Umkrystallisiert aus Chloroform–Methylalkohol. Schmelzp. 263°. Getrocknet 78° im Vakuum.

5,065 mg Subst.: 13,740 mg CO_2, 2,925 mg H_2O. — 3,113 mg Subst.: 0,284 ccm N (17°, 700 mm).

Digitized by Google

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,45	H 6,56	N 10,22
$C_{33}H_{34}N_4O_3$	„	„ 74,15	„ 6,37	„ 10,48
	Gef.	„ 73,99	„ 6,46	„ 9,89.

Veresterung von
„Phyllerythroporphyrin" mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff.

Der Ester wird zur Analyse zweimal aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert, wobei er sich infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort in sehr kleinen, lebhaft glänzenden, prismatischen Krystallen absetzt. Schmelzp. 268°.[1]) Zur Analyse im Vakuum bei 78° getrocknet.

5,635 mg Subst.: 15,320 mg CO_2, 3,260 mg H_2O. — 2,475 mg Subst.: 0,235 ccm N (15°, 722 mm). — 3,752 mg Subst.: 1,66 mg AgJ (korr.).

$C_{33}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 74,15	H 6,37	N 10,48	1(OCH_3) 5,80
	Gef.	„ 74,15	„ 6,47	„ 10,21	„ 7,36.

Veresterung von
reinem umkrystallisierten Phylloerythrin mit Diazomethan.

Der Ester wird zur Analyse zweimal aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert. Im Vakuum bei 78° getrocknet. Die Krystalle haben genau das zerrissene Aussehen des Phylloerythrinesters (Fig. 11) anderer Darstellung im Gegensatz zu den Prismen, die der mit Diazomethan aus dem Rohmaterial bereitete Ester bildete. Schmelzp. 262°: mit dem aus Methylalkohol-Chlorwasserstoff dargestellten Ester keine Depression.

4,362 mg Subst.: 11,830 mg CO_2, 2,570 mg H_2O. — 3,015 mg Subst.: 0,274 ccm N (19°, 712 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 74,15	H 6,37	N 10,48
	Gef.	„ 73,96	„ 6,59	„ 9,95.

Der alkalische Abbau des Phylloerythrins.

Phylloerythrin, wie es aus der Galle durch Krystallisation mit Alkohol erhalten wird, ergibt beim Abbau mit methylalkoholischem Kali unter Zusatz von Magnesiumoxyd kein Phylloporphyrin, dagegen *Pyrro-* und *Rhodoporphyrin.* Unter denselben Bedingungen ergab das durch Krystallisation aus

[1]) Der Schmelzpunkt des Esters liegt also um 6° höher als der des Phylloerythrins. Ich ließ deshalb Herrn Hess Phylloerythrin aus Rindergallensteinen [vgl H. 187, 133 (1930)] nach Umkrystallisation aus Pyridin-Eisessig in den Ester überführen, der bei 268° schmolz und beim Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrin-Ester keine Depression gab; hiernach ist das Umkrystallisieren aus Pyridin-Eisessig die beste Reinigungsmethode für Phylloerythrin. H. F.

Digitized by Google

Pyridin–Eisessig erhaltene „Phyllerythroporphyrin“ auch Phylloporphyrin. Läßt man das Magnesiumoxyd weg, wird in allen Fällen *Phylloporphyrin* erhalten.

Der Abbau mit 5-proc. Natrium- oder Kaliummethylat ergibt lediglich eine Spur Rhodoporphyrin neben Ausgangsmaterial. Konzentriertes Alkoholat liefert Spuren von Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin neben viel Ausgangsmaterial.

In einem Falle, in dem reichlich Phylloporphyrin aus Phylloerythrin erhalten wurde, fehlte das Rhodoporphyrin, ein Hinweis, wie der alkalische Abbau in hohem Maße von sehr eng begrenzten Bedingungen abhängt.

Ameisensäure-Abbau von Phylloerythrin.

Nach 24 stündigem Kochen hat sich das Phylloerythrin nicht verändert. Es entsteht kein Phylloporphyrin, auch nicht im Druckrohr.

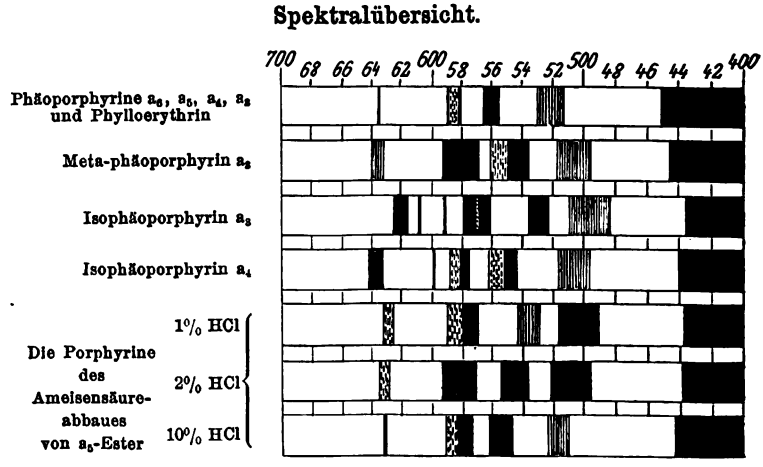

Spektralübersicht.
700 68 66 64 62 600 58 56 54 52 500 48 46 44 42 400
Phäoporphyrine a_6, a_5, a_4, a_3 und Phylloerythrin
Meta-phäoporphyrin a_3
Isophäoporphyrin a_3
Isophäoporphyrin a_4
Die Porphyrine des Ameisensäure-abbaues von a_5-Ester
1% HCl
2% HCl
10% HCl

Fig. 12.

Digitized by Google

Synthese eines Phylloporphyrins, Phyllo-ätioporphyrins und einiger Verwandten[1]);

von *Hans Fischer* und *Hans Helberger*.

Mit 4 Figuren im Text.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 3. April 1930.)

Durch energischen alkalischen Abbau hat Willstätter aus Chlorophyll zwei einbasische Porphyrine, das *Phyllo-* und *Pyrroporphyrin*, erhalten, die als isomer aufgefaßt wurden. Durch Decarboxylierung dieser Porphyrine erhielt er dann *Ätioporphyrin*, das als identisch mit Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff angesehen wurde.[2])

Phyllo- und Pyrroporphyrin unterscheiden sich scharf spektroskopisch und diese spektroskopische Verschiedenheit bleibt auch bestehen bei der Decarboxylierungsreaktion. Zwei Ätioporphyrine sind isolierbar, die beide je eine freie Methingruppe besitzen[3]) und für isomer gehalten wurden. Der Übergang von Chlorophyll in die beiden Ätioporphyrine geht mit mehr oder weniger weitgehenden Konstitutionsänderungen vor sich, ja man konnte sogar eine sekundäre Synthese der Porphyrine ins Auge fassen.[4]) Indessen ist es uns in neuerer Zeit gelungen, die hochmolekularen Chlorophyllderivate durch milden Abbau in Porphyrine überzuführen, die mehr als 32 Kohlenstoffatome besitzen und die beim Abbau dann Rhodoporphyrin neben anderen Porphyrinen geben. Rhodoporphyrin hat nun bereits 32 Kohlenstoffatome, seine Konstitution ist durch Synthese bewiesen[5]); es ist eine 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-7-propion-

[1]) XXIX. Mitteilung über Porphyrin-Synthesen; XXVIII. Mitteilung vgl. A. 480, 109 (1930).

[2]) Willstätter, Chlorophyllbuch S. 392, bzw. H. 87, 494 (1911).

[3]) A. 466, 188 (1928).

[4]) A. 466, 155 (1928).

[5]) A. 480, 109 (1930).

Digitized by Google

säure-6-carbonsäure, Pyrroporphyrin eine 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure. Rhodoporphyrin ist also ein carboxyliertes Pyrroporphyrin und von hier aus sollte man den weiteren Aufbau des Chlorophylls ableiten können. Chlorin e besitzt nun auf Grund der Analyse des schön krystallisierten Esters 35 C-Atome[1]), eine Zusammensetzung, die erst vor kurzem durch eine Arbeit von Conant[2]) bestätigt worden ist. Conant hat sogar den Kohlenstoff noch etwas höher gefunden, so daß auf Grund seiner Analysenresultate sogar 36 C-Atome im Chlorin e-Ester diskutierbar wären. Vor kurzem haben wir den Versuch gemacht, mit dem Porphinkern als Grundlage die Umwandlungen des Chlorin e zu deuten, im wesentlichen durch Annahme einer Glyoxylsäure-Seitenkette an einer Methingruppe des Rhodoporphyrins. Sie erklärt aber nicht die starke spektroskopische Verschiedenheit, die zwischen Chlorophyllid, Phäophorbid, Chlorin e, Rhodin g und den Porphyrinen besteht. Spektroskopisch unterscheiden sich nun bereits Phyllo- und Pyrroporphyrin scharf und wir haben schon öfters auf die Wichtigkeit der Konstitutionsaufklärung des Phylloporphyrins hingewiesen, die neuerdings wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt ist, nachdem wir das primäre Vorkommen der Phyllo-Konstitution im Chlorophyll sehr wahrscheinlich machen konnten, Ergebnisse, die neuerdings weitere Bestätigung erfahren haben.[3]) Der spektroskopische Unterschied zwischen Phyllo- und Pyrroporphyrin entspricht ungefähr dem des Proto- und Mesoporphyrins. Hier ist er durch die Vinylgruppen des Protoporphyrins verursacht und das nächstliegende wäre deshalb, die Verschiedenheit von Phyllo- und Pyrroporphyrin im selben Sinne zu diskutieren, d. h. anzunehmen, daß Phylloporphyrin eine Vinylgruppe in einer Seitenkette besäße. Der Nachweis einer solchen ist uns nun auf keine Weise geglückt. Die katalytische Reduktion führte mit Herrn Lakatos zu der

---

[1]) Treibs u. Wiedemann, A. 471, 146 (1929).
[2]) Conant u. Hyde, Am. Soc. 51, 3668 (1929).
[3]) A. 478, 68—69 (1930).

Digitized by Google

Leukoverbindung, die bei der Reoxydation wieder Phylloporphyrin ergab; die Anlagerung von Bromwasserstoff oder Methylalkohol erwies sich als unmöglich.

Gegen Eisessig-HJ ist das Phylloporphyrin außerordentlich hinfällig, es wird hierbei leicht und schnell total abgebaut, ohne daß Pyrroporphyrin als Zwischenprodukt auftritt. Die gegenteilige frühere Mitteilung[1]) beruht auf Verwendung von nicht völlig reinem Phylloporphyrin. Die Reinigung des Phylloporphyrins ist sehr schwierig; auch spektroskopisch reine Präparate enthalten noch Pyrroporphyrin. Die kurze Reduktion mit HJ ist ein Reinheitskriterium für Phylloporphyrin. Entsteht hierbei noch Pyrroporphyrin, so ist dies primär enthalten. Aus chemisch reinem Phylloporphyrin, das man erhält durch lang dauernde Extraktion des Gemisches mit Äther aus 1,3-proc. Salzsäure im Perforator, gelingt es niemals Pyrroporphyrin zu erhalten. Diese verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Eisessig-HJ spricht auch unbedingt für eine verschiedenartige Konstitution des Porphinkerns.

Mit Alkoholaten auf etwa 200° erhitzt entstand aus Phylloporphyrin Phyllochlorin, das wieder in jenes zurückverwandelbar ist. Unter diesen Bedingungen werden Vinylgruppen, z. B. die des Protoporphyrins, glatt in Äthylreste übergeführt. All diese Reaktionen zwingen, die Vinylgruppe in den Kern zu verlegen, mit anderen Worten, eine Bindung CH=CH zwischen zwei Pyrrolkernen zu erwägen, die kaum ein prinzipiell verschiedenes Verhalten des Porphinkerns bedingen würde[2]), aber sicherlich eine starke spektroskopische Verschiedenheit zur Folge hätte. Auch Treibs und Wiedemann[3]) hatten für das Phylloporphyrin die Möglichkeit von einem Mehr eines C-Atoms in Betracht gezogen und Methylsubstitution eines H-Atoms einer Methingruppe im Porphinkern diskutiert.

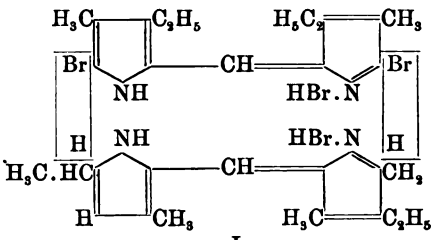
Experimentell konnten diese Anschauungen geprüft werden durch Umsetzung von in einer α-Stellung äthylierten Pyrromethenen, wobei die Reaktion sowohl im Sinne der Bildung einer Äthylenbrücke wie methylsubstituierten Methingruppe verlaufen konnte. In α-Stellung äthylierte Methene gewannen wir durch Umsetzung von 5-Äthyl-3-methylpyrrol mit Kryptopyrrolaldehyd. Hierbei entstand das als Brom-

[1]) A. 474, 73 (1929). [2]) Vgl. H. 87, 38 (1913).
[3]) Dissert. E. Wiedemann, Techn. Hochschule München 1929.

Digitized by Google

hydrat schön krystallisierte Methen I. Bemerkenswerterweise kann man dieses aus Pyridin umkrystallisieren, ohne die freie Base zu erhalten. Mit Zinkacetat entsteht ein intensiv fluoreszierendes Zinksalz wie bei fast allen Dipyrrylmethenen (Urobilinreaktion).

II



I

Methen I wurde umgesetzt mit *5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyrromethen* II in der Bernstein-Brenzweinsäureschmelze, wobei ein Gemisch zweier Porphyrine entsteht, wie die spektroskopische Untersuchung zeigt. Die Spektralerscheinung war die gleiche wie bei einem Pyrro-Phylloporphyrin-Gemisch. Durch Fraktionierung mit Salzsäure nach der Methode von Willstätter und Mieg gelang die Trennung der beiden Körper; beide krystallisieren gut, die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt nur etwa 3 Proc.

Die Elementaranalysen des „Phyllokörpers" stimmten auf 31 Kohlenstoffatome, d. h. es ist der Äthylrest des Methens I mit in die Reaktion hineingezogen worden; über den Reaktionsmechanismus erfolgen später nähere Ausführungen. Der Körper mit dem Phyllospektrum verhielt sich genau so wie Phylloporphyrin. Mit Hilfe von methylalkoholischer Kalilauge und Pyridin bei 200° gelang die Umwandlung in einen Körper von den Spektralerscheinungen des Pyrroporphyrins. Es verhält sich also dieses „Phyllo-ätioporphyrin" genau so wie das natürliche Phylloporphyrin, denn letzteres ist ja unter diesen Bedingungen glatt überführbar in Pyrroporphyrin. Über die Natur des zweiten Körpers, der dem Pyrroporphyrin spektroskopisch sehr ähnlich ist, sind wir noch nicht völlig im klaren.

Treibs und Wiedemann[1]) hatten bei der Behandlung von Phylloporphyrin mit Oleum ein von den übrigen Porphyrinen abweichendes Verhalten beobachtet; während die Porphyrine unter

[1]) Vgl. Anm. 3 auf S. 237. Dort S. 12.

Digitized by Google

Oleumbehandlung in Rhodine übergehen[1]), bleibt die Rhodinbildung aus, statt dessen entsteht ein indifferenter Körper, über dessen Konstitution Herr Dr. Treibs demnächst berichten wird. Die Sulfon-Reaktion war nun hier beim synthetischen „Phyllo-Ätiotyp" positiv und diese Reaktion ist für die Phyllogruppe charakteristisch. (Vgl. auch S. 248).

Zur weiteren Aufklärung der Synthese setzten wir *5,5'-Dibrom-4,4'-diäthyl-3,3'-dimethyl-pyrromethen* mit einem Pyrromethen um, das in einer α-Stellung eine Propylgruppe trug, und kuppelten zu diesem Zweck *Hämopyrrolaldehyd* mit *2-Propyl-4-methylpyrrol*[2]) zu dem schön krystallisierenden *3,3',5'-Trimethyl-3'-äthyl-5-propyl-pyrromethen-bromhydrat* um. Dieses mit dem eben erwähnten Dibromkörper in üblicher Weise verschmolzen, ergab ein gut krystallisiertes Porphyrin von einem dem Phylloporphyrin spektral außerordentlich ähnlichen Körper. Die Analyse ergab wieder gegenüber Pyrro-ätioporphyrin eine deutliche Erhöhung im Kohlenstoff-Gehalt; gegenüber dem Phyllo-ätioporphyrin war allerdings die Kohlenstoff-Differenz so gering, daß die Analyse auch noch mit C_{31} in Einklang zu bringen wäre. Beim alkalischen Abbau blieb ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert; daneben entstand ein neues Porphyrin, das spektroskopisch dem Pyrro-ätioporphyrin ähnlich, aber doch deutlich von ihm verschieden ist. Hier war die Sulfon-Reaktion negativ, während beim Ausgangsmaterial sie positiv war. Die bisherigen Versuche beweisen das Entstehen von Porphyrinen des Phyllo-Typs bei Verwendung von in α-Stellung äthylierten und propylierten Methenen. Nach der Analyse muß der Äthyl- bzw. Propylrest mit in die Reaktion hineingezogen sein.

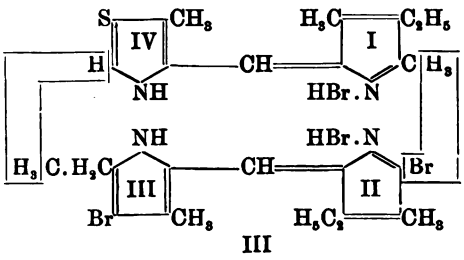
Wir schritten nunmehr zur Synthese des Phylloporphyrins selbst. Phylloporphyrin läßt sich in Pyrroporphyrin überführen[3]) und die Anordnung der Seitenketten muß daher im Phyllo- und Pyrroporphyrin die gleiche sein. Die Verschiedenheit der beiden Porphyrine muß durch eine Konstitutionsänderung im Porphyrinsystem selbst bedingt sein. Für die Rhodin-Reaktion nun haben wir das Reagieren der

[1]) A. 466, 243 (1928). [2]) A. 480, 154 (1930).
[3]) Treibs u. Wiedemann, A. 466, 265 (1928).

Digitized by Google

Carboxylgruppe des Propionsäurerestes mit einer α-ständigen Methingruppe äußerst wahrscheinlich gemacht[1]). Es war deshalb naheliegend, die neue Atomgruppierung zwischen den Pyrrolkernen III und IV zu suchen und das war der Grund, weshalb wir die Synthese folgenden Porphyrins (Formel ist abzulesen aus dem Kombinationsprodukt der Methene III und IV; deshalb sind die dem fertigen Porphyrin entsprechenden Nummern der Pyrrolkerne mit der üblichen römischen Bezifferung in die Kerne der Pyrromethene eingesetzt, ebenso S. 244) in Angriff nahmen, dessen Seitenketten im übrigen in bezug auf die Anordnung dem Pyrroporphyrin entsprechen. Nach der Formel handelt es sich hier wieder um ein vollkommen unsymmetrisches Porphyrin und deshalb muß bei der Synthese die Umsetzung eines Pyrromethens mit einer freien Methingruppe mit einem zweiten, das in α-Stellung Brom, in α'-Stellung Äthyl trägt, erfolgen.[2]) Die notwendigen Methene sind daher folgende:

IV



III

Methen III wurde aus Opsopyrrolaldehyd-carbonsäure (5-Carboxyl-3-methyl-4-äthyl-2-formylpyrrol) und 5-Äthyl-3-methylpyrrol erhalten. Das Bromhydrat des Methens krystallisiert gut; die Carboxylgruppe sitzt locker, bei der Bromierung entstand in glatter Reaktion das gebromte Methen III. Daß diese Bromierung zum Eintritt von zwei Br-Atomen führt, ist angesichts der Erfahrungen beim niederen Homologen dieses Methens, dem Kondensationsprodukt aus Opsopyrrol-α-carbonsäure-3-aldehyd mit 2,4-Dimethylpyrrol auffällig.

[1]) A. 466, 248 (1928).

[2]) Vgl. die Ausführungen A. 473, 218 (1929).

Digitized by Google

Letzteres Methen nimmt bei der Bromierung nur ein Br-Atom auf[1]). Dieses wurde mit dem Kuppelungsprodukt aus Kryptopyrrolaldehyd und Opsosäure[2]), dem 5′-Äthyl-3,3′-dimethyl-4′-äthyl-4-propionsäure-methen-bromhydrat der Porphyrinschmelze unterworfen. Hierbei läßt sich die Selbstkondensation von IV zu Mesoporphyrin V nicht vermeiden. Durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Ammoniak gelang dessen Abscheidung. Die Monocarbonsäuren wurden dann als Natronsalze ausgefällt, während im Äther die basischen, durch Selbstkondensation von III entstandenen Porphyrine zurückblieben. Die Monocarbonsäure-Fraktion enthielt nach dem spektroskopischen Befund nebeneinander ein *Phyllo-* und ein *Pyrro-porphyrin*, deren Trennung nach der Methode von Willstätter und Mieg[3]) gelang. Das Phylloporphyrin war mit analytischem Phylloporphyrin spektroskopisch vollkommen identisch, auch bei der Projektion der Spektren übereinander.

Bemerkenswerterweise ist also bei der Porphyrin-Synthese das β-ständige Bromatom in Methen III durch Wasserstoff ersetzt worden. Dergleichen Beobachtungen haben wir schon öfter gemacht[4]), nur ist auffällig, in welch überaus glatter Weise hier das Brom eliminiert wird. Vielleicht hängt auch dies mit der „Phyllo-Konstitution" zusammen, denn auch umgekehrt gelingt die Bromierung des Phylloporphyrins nur schwierig. Neben dem „Phyllo-Körper" entsteht noch ein kompliziertes Porphyringemisch, über dessen Aufarbeitung demnächst Mitteilung erfolgt.

Mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff wurde in üblicher Weise der Ester gewonnen, der einen um 2° höheren Schmelzpunkt besitzt als das analytische Derivat, aber beim Misch-Schmelzpunkt mit Phyllo-porphyrinester keine Depression gab. Salzsäurezahl und alle sonstigen Eigenschaften waren übereinstimmend. Die Kristallformen des synthetischen freien Porphyrins sowie die des Esters war

---

[1]) Vgl. hierzu die Ausführungen A. 468, 61 (1929); desgl. XXVIII. Mittlg. über Porphyrinsynthesen, A. 480, 115, (1930).

[2]) A. 466, 175 (1928). [3]) Chlorophyllbuch S. 14.

[4]) A. 480, 112 (1930); vgl. auch H. 181, 112 (1929).

Digitized by Google

nicht vollkommen identisch mit denen des durch Abbau gewonnenen Präparates (vgl. die Fig. 1—4).

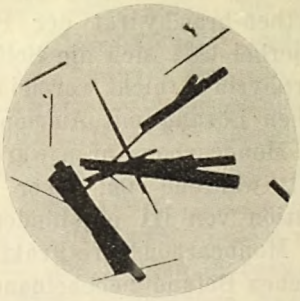


Fig. 1.
Analyt. Phylloporphyrin aus Äther.

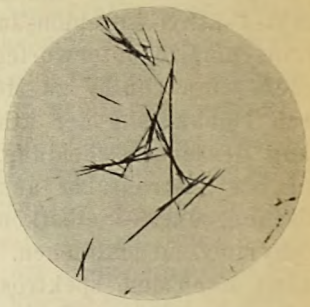


Fig. 2.
Synthet. Phylloporphyrin aus Äther.

Fig. 3.
Analyt. Phylloporphyrin-methylester aus Pyridin-Methylalkohol.

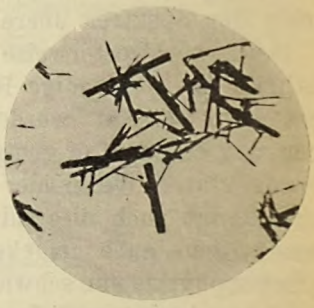


Fig. 4.
Synthet. Phylloporphyrin-methylester aus Pyridin-Methylalkohol.

Wir haben die Kystallisationen deshalb Herrn Professor Dr. Steinmetz vorgelegt, der die Identität für sehr wahrscheinlich hält (vgl. experimenteller Teil). Das Cu-Salz des Esters, das schön krystallisiert, hat einen um 7° höheren Schmelzpunkt als das analytische Derivat. Der Misch-Schmelzpunkt lag dazwischen. Nach der Vorschrift von Treibs und Wiedemann wurde das „Sulfon" hergestellt, das einen schön krystallisierten Ester gibt, ebenso wie das analytische Präparat und hier war nun beim Schmelzpunkt

Digitized by Google

ein deutlicher Unterschied zu beobachten insofern, als der analytische Ester einen nicht konstanten Zersetzungspunkt besitzt, während der synthetische Ester lediglich Sinterungserscheinungen zeigt, ohne daß eigentliches Schmelzen oder gar Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt. Die Untersuchung der Schmelzen ergab überall spektroskopisch Pyrroporphyrin, eine Umwandlung ist also in allen Fällen erfolgt. Unter diesen Umständen ist natürlich auf die Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes keinerlei Wert zu legen. Die Ursachen dieser Differenzen müssen noch aufgeklärt werden. Im ganzen sind vier isomere Phylloporphyrine bei Festlegung der Seitenketten (alles in allem also $4 \times 24 = 96$ Isomere) möglich, indem ja jeder der vier Methingruppen im Porphingerüst durch die neue Atomgruppierung ersetzt werden kann und das Ergebnis der Synthese der drei weiteren Phylloporphyrine muß abgewartet werden, bevor ein endgültiges Urteil erfolgen kann. Wir halten es auch für nicht gänzlich ausgeschlossen, daß das analytische Phylloporphyrin trotz seiner hervorragenden Kristallisationsfähigkeit noch irgendwelche geringfügige Beimengungen enthält, die insbesondere das verschiedene Verhalten des „Sulfons" bedingen.

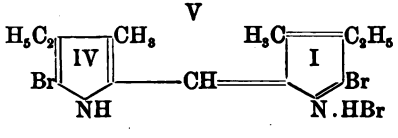
Die charakteristischste Reaktion des Phylloporphyrins ist der Übergang in Pyrroporphyrin. Das synthetische Phylloporphyrin gab beim Alkaliabbau Pyrroporphyrin, das als Ester gut kristallisierte und mit Pyrro-ester aus Chlorophyll in der Kristallform und in allen Eigenschaften völlig übereinstimmte. Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt ergaben keine Depression. Die Identität mit Pyrroporphyrin ist also eindeutig bewiesen; es liegt eine neue Synthese des Pyrroporphyrins vor und gleichzeitig wieder eine Bestätigung der Anordnung seiner Seitenketten im Porphinkern. Die Konstitution des Phylloporphyrins ist im Prinzip aufgeklärt.

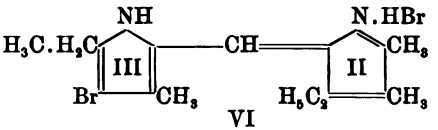
Nach der Synthese des Phylloporphyrins gingen wir die des *Phyllo-ätioporphyrins* an, die bequemer durchführbar ist, weil durch die Umwandlung des Propionsäurerestes in Äthyl das Molekül symmetrischer wird, so daß die Porphyrinsynthese über die bequem zugänglichen 5,5′-bromierten

Digitized by Google

Pyrromethene anwendbar ist. Zur Synthese wurde *5,5'-Dibrom-4,4'-diäthyl-3,3'-dimethyl-pyrromethen-bromhydrat* (V) mit dem Methenbromhydrat (VI) aus *Hämopyrrolaldehyd* und *3-Methyl-5-äthylpyrrol* umgesetzt:

V





VI

Auch hier entstanden wieder Phyllo- und Pyrro-Typ nebeneinander. Beide krystallisieren gut. Das Phyllo-ätioporphyrin erwies sich mit dem auf analytischem Weg erhaltenen vollkommen identisch; der Misch-Schmelzpunkt ergab keine Depression. Nach unseren Erfahrungen auf dem Ätioporphyrin-Gebiet kann auf dieses analoge Verhalten kein Identitätsbeweis gegründet werden, denn Phyllo-ätioporphyrin gibt ja mit Pyrro-ätioporphyrin keine Depression ebensowenig wie die Pyrro-ätioporphyrine[1]).

Auch hier gelang wieder durch methylalkoholisches Kali die Überführung in Pyrro-ätioporphyrin.

Bei der Synthese entstand, wie schon erwähnt, ein Nebenprodukt mit „Pyrro-Spektrum". Die Ausbeute war jedoch zu gering, um eine nähere Untersuchung zu ermöglichen.

Wir haben Phyllo- und Pyrroporphyrin ebenso wie Willstätter für isomer miteinander angesehen. Die Isomerie ist durch unsere Feststellungen definitiv widerlegt. Phylloporphyrin hat ein Kohlenstoffatom mehr wie Pyrroporphyrin. Auch die neueren, noch nicht veröffentlichten Analysenresultate des Phylloporphyrins[2]) ergaben sowohl beim Phylloporphyrin wie bei seinem Kupfersalz Werte, die viel besser mit 32 Kohlenstoffatomen als mit 31 zu vereinbaren sind. Auch Marchlewsky und Robel[3]) haben sich mit der Zusammensetzung des

[1]) A. 466, 212 bzw. 216 (1928): vgl. auch A. 480, 112 (1930).

[2]) Diss. E. Wiedemann, 1929, S. 33; Untersuchung mit Meth, unveröffentlicht.

[3]) B. 45. 816 (1912).

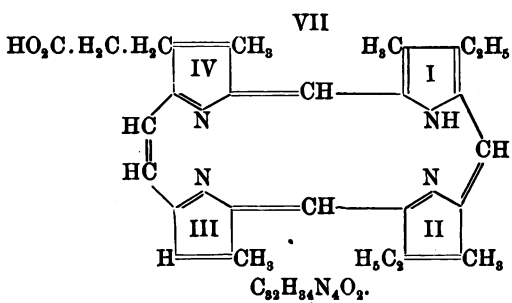
Digitized by Google

Phylloporphyrins beschäftigt und sind auf Grund der Phyllohämin-Analysen zur Gleichberechtigung der C_{31}- und C_{32}er Formel gekommen, während die Analysen des Phylloporphyrins mehr für die C_{32}er Formel stimmten. Allerdings hat nach dem spektroskopischem Befund[1]) Marchlewsky Pyrroporphyrin untersucht, während die Angaben für das Hämochromogen auf Phyllohämin stimmen. Beim synthetischen Produkt hat das freie Porphyrin gut stimmende Zahlen gegeben, während beim Ester auch ein geringfügiges Defizit im Kohlenstoff zu konstatieren ist. Wenn erst mehr synthetisches Material vorliegt, werden wohl die Analysen genau stimmende Werte geben.

Die Analysenresultate, die auf dem Gebiet des Hämins und des Chlorophylls erhalten werden, zeigen deutlich die Grenzen der analytischen Hilfsmethoden. Sie allein haben nicht vermocht, die Zusammensetzung der Porphyrine eindeutig aufzuklären. In dem Beweis der 31 Kohlenstoffatome für Phyllo-ätioporphyrin könnte man eine Bestätigung der Willstätterschen Analysenzahlen für Ätioporphyrin erblicken; die veröffentlichten Zahlen[2]) sind sogar noch etwas höher gefunden als $C_{31}H_{36}N_4$ und man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß das Willstättersche Porphyrin aus Chlorophyll Phyllo-ätioporphyrin war. Die spektroskopische Untersuchung[3]) beweist jedoch eindeutig, daß Pyrro-ätioporphyrin vorlag und die Analysen der zweibasischen Porphyrine haben zu Zahlen mit 33 Kohlenstoffatomen geführt. Nur die Synthesen vermochten die Widersprüche zu lösen.

Für das synthetische Phylloporphyrin und die übrigen Porphyrine des Phyllotyps kommen auf Grund der Ver-

VII



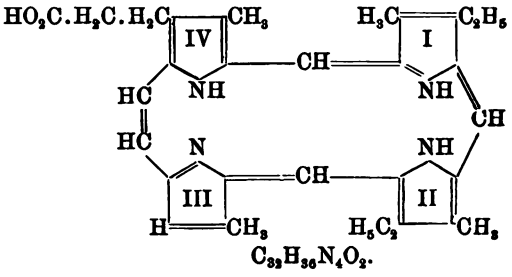
$C_{32}H_{34}N_4O_2$.

[1]) Marchlewsky, Die Chemie der Chlorophylle 1909, S. 125, 164, 166. [2]) A. 400, 191 (1913). [3]) ebenda, S. 194.

Digitized by Google

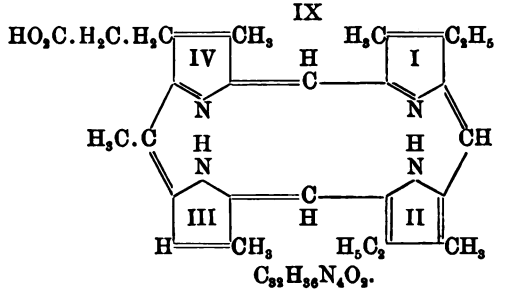
wendung eines α-äthylierten Pyrromethens hauptsächlich die Formeln VII, VIII und IX in Betracht, von denen VIII und IX miteinander isomer sind, während VII zwei Wasserstoffatome weniger besitzt:

VIII



$C_{32}H_{36}N_4O_2$.

IX



$C_{32}H_{36}N_4O_2$.

Auch eine Brücke mit CH_2—CH= könnte die Pyrrolkerne III und IV miteinander verbinden.

Eine Äthanbrücke statt der Äthylenbrücke zwischen den Pyrrolkernen III und IV und Tautomerie innerhalb des Kerngerüstes lassen wir vorläufig außerhalb der Diskussion um so mehr, als die Synthese eines Porphyrins vom Phyllo-Typ durch Umsetzung von Bis-(4,4′-dimethylpyrryl)-2,2′-ω-ω′-äthan mit 5,5′-Brommethyl-4,4′-diäthyl-3,3′-dimethylpyrromethen zum Porphyrin negativ verlief.

Von vornherein erscheint am wahrscheinlichsten die Formel IX, aber hier können rein chemische Erwägungen nicht ausschlaggebend sein, weil die ganze Untersuchung ja vorwiegend auf den spektroskopisch leicht erkennbaren Phyllokörper gerichtet war und für diesen allein gelten die folgenden Betrachtungen. Wohl ist es auch möglich, daß ein Körper der Konstitutionsformel IX in der Reaktionsmasse enthalten ist, wie ja überhaupt die Reaktion sehr

Digitized by Google

kompliziert verläuft und die Gesamtausbeute an Phylloporphyrin nur 3 Proc. beträgt, also knapp die Hälfte des entstehenden Porphyrins überhaupt.

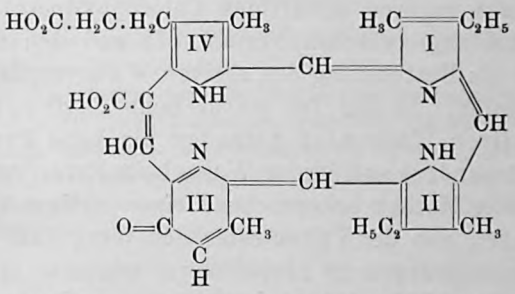
Die Elementaranalysen waren mit Formulierung VII am besten in Einklang zu bringen, wenn man das Gesamtresultat der synthetischen Versuche berücksichtigt. Konstruiert man die Formeln im Modell, so ergibt sich bei der Formulierung VIII die größte Stabilität. VII weist so starke Spannungsverhältnisse auf, daß diese Formel hiernach kaum berücksichtigt werden kann; allerdings würde diese „gespannte Form" andererseits zwanglos den leichten Übergang in Pyrroporphyrin erklären. Bevorzugt man dagegen die Formulierung VIII, so wären Ringerweiterungs-Reaktionen von normalen Porphyrinen unter der Einwirkung von Methylchlorid z. B. zu erwarten, die bis jetzt negativ ausgefallen sind. Diese negativen Versuche beweisen jedoch nichts, denn beim Chlorophyll steht ja wohl eindeutig die einseitige Belastung des zugrundeliegenden Systems mit Carbonylresten fest und hierdurch sind sicherlich die Stabilitätsverhältnisse sehr erheblich beeinflußt. Daß aber Reaktionen im vorhin besprochenen Sinne möglich sind, dafür spricht die oft beobachtete Bildung und Nichtbildung von Phylloporphyrin aus unseren neuartigen Chlorophyllporphyrinen. Zur Entscheidung zwischen Formel VII und den übrigen mußte auch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs herangezogen werden. In der Tat wurde beim Phylloporphyrin weniger aktiver Wasserstoff gefunden als beim Pyrroporphyrin, in besonders auffälliger Weise beim Ester; während der Pyrroester Methan entsprechend *einem* aktiven Wasserstoff entbindet, gab der Phyllo-ester den Wert Null. Wenn aber die Methingruppen im Porphinkern, wie es wahrscheinlich ist, auf den Wert des aktiven Wasserstoffs einen Einfluß haben, so muß natürlich auch bei der Formulierung IX eine Herabsetzung erfolgen, die auch dies Verhalten erklären würde. Die beste Entscheidung zwischen dem Formeltyp IX und VII bzw. VIII wäre natürlich die Synthese von methylsubstituierten Porphyrinen. Ihre Synthesen aus den Dipyrryl-methylmethanen und -Methenen, über die demnächst

Digitized by Google

Veröffentlichung erfolgt, sind zurzeit in Bearbeitung, dagegen ist ein Oktamethyl-Derivat[1]) des Porphyrinogens bekannt, das von Baeyer[2]) erhaltene Kondensationsprodukt aus Aceton und Pyrrol. Dieser Körper ist durch relativ große Stabilität ausgezeichnet.

Mit Herrn Lakatos wurde dann versucht, durch Messung des zur Überführung in die Leukoverbindung notwendigen Wasserstoffs weitere Anhaltspunkte zu erbringen. Es ergab sich für Mesoporphyrin, seinen Ester, Pyrroporphyrin und Phylloporphyrin das gleiche Resultat, immer wurden 3 Moleküle Wasserstoff zur Entfärbung benötigt. Theoretisch ist zwischen Formel VIII und IX in bezug auf den Wasserstoffkonsum zur Leukoverbindung kein Unterschied, VII hingegen würde 4 Moleküle benötigen und würde hiernach nicht in Frage kommen.

Angesichts der starken spektroskopischen Verschiedenheit zwischen Pyrro- und Phylloporphyrin halten wir aber die Äthylenbindung doch für die wahrscheinlichere, für die auch manche Beobachtungen an den hoch molekularen Chlorophyllderivaten sprechen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Für Chlorin e halten wir hiernach folgende Formel für diskutierbar:



Sie erklärt besser den Di- und Trimethylester mit 6 Sauerstoffatomen, das ungleiche Verhalten der Estergruppen bei der Verseifung (mit Moldenhauer, unveröffentlicht) und wenn an der CO-Gruppe dann Hydratbildung stattfindet, haben

[1]) Tschelinzeff, C. 1922, III, S. 1295—96.
[2]) B. 19, 2184 (1886).

Digitized by Google

wir Chlorin e mit 7 Sauerstoffatomen vor uns. Die Hydratbildung ist begünstigt durch die einseitige Beladung des Moleküls mit negativen Gruppen. Die β-Stellung der Oxy- zur Carboxylgruppe an der Äthylenbrücke zwischen Kern III und IV würde besonders bei der Hydrierung eine außerordentliche Labilisierung erfahren und wohl imstande sein, die Wandlungsfähigkeit der dem Chlorophyll noch nahestehenden Derivate zu erklären. Laktamisierung der Carboxylgruppen an der Äthylenbrücke und der Imingruppe des Pyrrolkerns IV schaffen weitere Komplikationen. Synthetische Versuche in der Richtung des aufgestellten Formeltyps werden wohl bald weitere Aufklärung bringen.

Mit Herrn Lakatos wurde die katalytische Hydrierung vieler Chlorophyllderivate angegangen. Phäophorbid a sowie Chlorin e-ester und Chlorin e selbst werden durch katalytisch erregten Wasserstoff in Leukoverbindungen übergeführt, die bei der Reoxydation Porphyrine ergeben. Es war beabsichtigt, die Arbeitsresultate erst dann zu veröffentlichen, wenn ein definitiver Abschluß der Arbeit erreicht ist in dem Sinne, daß eine Identifizierung aller entstandenen Porphyrine erfolgt ist. Soeben ist nun von Conant und Hyde[1]) eine Arbeit erschienen, in der mit einer Mikromethode dasselbe Problem in Angriff genommen wird; aus Chlorin e wurden zwei Porphyrine erhalten, die nähere Identifikation steht noch aus. Unter diesen Umständen sehen wir uns genötigt, einen Teil der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung zu veröffentlichen mit dem Bemerken, daß die katalytische Hydrierung weiter bearbeitet

[1]) Am. Soc. **51**, 3668 (1929). In dieser Mitteilung ist auch die katalytische Reduktion des Erythro- und Cyanoporphyrins beschrieben. Diese beiden Porphyrine haben Treibs und Wiedemann nicht finden können und auch uns sind sie bis jetzt beim alkalischen Abbau der Porphyrine nicht begegnet. Conant und Hyde ist offenbar die Isolierung gelungen, bedauerlicherweise geben die Autoren weder den spektroskopischen Befund noch den Schmelzp. der Ester oder irgendein Kennzeichen der Porphyrine an. Dies ist um so notwendiger, als in der Abhandlung von Willstätter (Chlorophyllbuch S. 354—359, vgl. A. **400**, S. 180) ebenfalls entscheidende Angaben der Kennzeichnung dieser Porphyrine fehlen.

Digitized by Google

wird; vor allem möchten wir uns die Bearbeitung der von uns entdeckten Phäo- und Chloro-porphyrine vorbehalten.

Pyrro- und Mesoporphyrin (letzteres als Ester untersucht) absorbierten 3 Mol H_2 bis zur Leukoverbindung entsprechend der Theorie unserer Porphyrinformel. Da die Reoxydation zu Porphyrin zwar in allen Fällen gelingt, die Ausbeute aber keineswegs quantitativ ist, wird man das erhaltene Resultat nicht im Sinne eines Beweises unserer Porphyrinformel anführen können. Chlorin e-ester und Chlorin e verbrauchten rund 4 Mol H_2 bis zur Entfärbung, die Reoxydation ergab in beiden Fällen Porphyrine; aber ähnlich wie Ester und Chlorin sich bei der milden Reduktion verschieden verhalten[1]), so war auch hier bei der katalytischen Hydrierung ein Unterschied. Beim Ester wird das Chloroporphyrin e_6 bemerkenswerterweise übersprungen, es entsteht direkt e_5 und da in 1-proc. Salzsäure kein Porphyrin hineinging, ist auch das Vorhandensein des Chloroporphyrins e_6, das inzwischen als Di-Ester (Chloroporphyrin e_4 als Monoester, bzw. Äther) erkannt wurde[2]), sehr unwahrscheinlich.

Chloroporphyrin e_5 wurde eindeutig durch spektroskopische Untersuchung und Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Nach spektroskopischer Untersuchung und Salzsäurezahl scheint Chloroporphyrin e_4 mit entstanden zu sein. Beim freien Chlorin e entstand ein Porphyrin mit einer Salzsäurezahl <1, aber das Porphyrin hat keine Beziehungen zu e_6, dagegen entsteht e_5 auch hier in guter Ausbeute. Allerdings ist auch hier hervorzuheben, daß die Ausbeuten an Porphyrinen im Verhältnis zum angewandten Ausgangsmaterial minimal sind.

Beim Phäophorbid a erhielten wir ein von Conant und Hyde abweichendes Resultat insofern, als hier nur 3 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden. Bei der Reoxydation der Leukoverbindungen entstehen auch hier Porphyrine. Vielleicht ist in der Oxydationsstufe zwischen Phäophorbid

---

[1]) H. Fischer und Moldenhauer, A. 478, 54 (1930).

[2]) Mit Moldenhauer, unveröffentlicht.

Digitized by Google

und Chlorin e ein Unterschied, aber der komplizierte Verlauf der katalytischen Reduktion mahnt zur Vorsicht; z. B. könnte bei Annahme der Chlorin e-Formel auf S. 248 sehr wohl primär an die Äthylenbrücke ein Mol Wasserstoff angelagert werden und dann sofort ein Mol Wasser unter Erzeugung einer neuen Doppelbindung abgespalten werden, wodurch die Aufnahme eines zweiten Mols Wasserstoff bewirkt würde. Beim komplizierten Verlauf der katalytischen Reduktion halten wir zwingende Rückschlüsse für den Bau des Chlorophylls für unmöglich.

Versuche.

3,3',5-Trimethyl-4,5'-diäthyl-pyrromethen-bromhydrat (I).

2,4 g Xanthopyrrol und 2,8 g Kryptopyrrolaldehyd werden in 10 ccm Sprit gelöst und unter Eiskühlung mit 1,5 ccm 48-proc. HBr versetzt. Nach kurzem Reiben mit dem Glasstab kristallisiert das Methen (I) in orangegelben Nadeln aus. Ausbeute 4,5 g. Schmelzpunkt 175°.

Zur Analyse wurde aus Sprit umkrystallisiert und über P_2O_5 und KOH bei 75° im Vakuum konstant getrocknet.

5,678, 4,310 mg Subst.: 12,330, 9,475 mg CO_2, 3,750, 2,510 mg H_2O. — 3,118 mg Subst.: 0,227 ccm N (16°, 719 mm). — 9,817 mg Subst.: 5,360 mg AgBr.

$C_{16}H_{23}N_2Br$	Ber.	C 59,42	H 7,17	N 8,07	Br 24,74
	Gef.	„ 59,22, 59,95	„ 7,39, 6,51,	„ 8,13,	„ 23,23.

Die freie Methenbase ist sehr zersetzlich. Aus Pyridin läßt sich das Bromhydrat des Methens bei schnellem Arbeiten ohne HBr-Abspaltung umkrystallisieren. (Zweite CH-Bestimmung). Bei längerem Erhitzen in Pyridin tritt jedoch Zersetzung unter Grünfärbung ein.

Iso-phyllo-ätioporphyrin.

2 g des Methen-bromhydrats I werden mit 1,5 g Methenbromhydrat II gut gemischt und pulverisiert und dann in die Schmelze von 2 g Bernsteinsäure und 2 g Brenzweinsäure bei 170° Ölbadtemperatur eingetragen. Man erhält eine Viertelstunde bei dieser Temperatur und läßt dann erkalten. Die Schmelze wird in Pyridin und Eisessig unter Kochen gelöst und in Wasser gegossen. Die ausgefallenen

Digitized by Google

Flocken werden abfiltriert, in Eisessig gelöst, mit konz. HCl versetzt und kurz erwärmt. Nach dem Versetzen mit Wasser wird von dem Ausgeflockten abgesaugt und der Niederschlag derselben Prozedur so lange unterworfen, bis die überstehende Lösung kein (saures) Porphyrinspektrum mehr zeigt. Das Filtrat wird sodann einer Fraktionierung mit Äther-Salzsäure unterworfen und auf diese Weise eine Trennung des Iso-phyllo-ätioporphyrins mit der Salzsäurezahl etwa 0,8 von dem nebenher entstandenen Pyrro-ätioporphyrin von der Salzsäurezahl etwa 2,5 herbeigeführt. Das Iso-phyllo-ätioporphyrin krystallisiert aus Äther oder aus Chloroform-Methylalkohol in dünnen zu Rosetten vereinigten Nadeln. Ausbeute 30 mg. Schmelzpunkt 285°.

Spektroskopisch ist das Porphyrin mit Phylloporphyrin beim Übereinanderprojizieren der ätherischen Lösungen völlig identisch. Zur Analyse wurde aus Äther krystallisiert und über P_2O_5 und KOH bei 60° im Vakuum konstant getrocknet.

4,394 mg Subst.: 12,900 mg CO_2, 3,145 mg H_2O. — 2,070 mg Subst.: 0,227 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{31}H_{34}N_4$	Ber.	C 80,47	H 7,41	N 12,12
$C_{31}H_{36}N_4$	„	„ 80,12	„ 7,81	„ 12,07
$C_{31}H_{38}N_4$	„	„ 79,99	„ 8,14	„ 12,00
	Gef.	„ 80,07	„ 8,01	„ 12,21.

Eine Mikro-Zeiselbestimmung ergab den Wert Null. Sulfonreaktion positiv. Beim Alkali-Abbau mit methylalkoholischer KOH und Pyridin bei 200° entsteht ein Porphyrin, dessen Spektrum mit dem des Pyrroporphyrins identisch ist.

4,5,3′-Trimethyl-3,5′-diäthyl-pyrromethen-bromhydrat (VI).

0,8 g Hämopyrrolaldehyd und 0,7 g Xanthopyrrol werden in 4 ccm Sprit gelöst und unter Eiskühlung mit 1 ccm 48-proc. Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Methen krystallisiert nach dem Anreiben in roten derben Prismen mit stark violettem Oberflächenglanz. Ausbeute 1,4 g.

Schmelzpunkt gegen 190°, nach vorherigem Sintern ab 170°. Zur Analyse wurde aus Eisessig und wenig Äther umkrystallisiert und über P_2O_5 und KOH bei 60° im Vakuum konstant getrocknet.

5,027 mg Subst.: 11,060 mg CO_2, 3,280 mg H_2O. — 3,039 mg Subst.: 0,243 ccm N (15°, 722 mm). — 5,926 mg Subst.: 3,460 mg AgBr.

$C_{16}H_{23}N_2Br$	Ber.	C 59,42	H 7,17	N 8,67	Br 24,74
	Gef.	„ 60,00	„ 7,30	„ 9,00	„ 24,85.

Digitized by Google

Phyllo-ätioporphyrin.[1])

200 mg Methen-bromhydrat VI und 250 mg Methen-bromhydrat V (S. 244) werden mit 1 g Brenzweinsäure bei 140—160° während $^1/_4$ Stunde im Ölbad verschmolzen. Die Aufarbeitung geschieht in derselben Weise wie beim Isophyllo-ätio-porphyrin beschrieben. Auch hier entsteht ein Pyrro-ätioporphyrin als Nebenprodukt. Die Ausbeute an dem Phyllo-ätioporphyrin beträgt 5 mg. Schmelzp. 261—263°. Sulfonreaktion +.

Spektroskopisch ist es mit Phylloporphyrin völlig identisch.

Zur Analyse wurde aus Pyridin-Methylalkohol krystallisiert (gekreuzte Prismen) und über P_2O_5 und KOH bei 70° im Vakuum konstant getrocknet.

4,910 mg Subst.: 14,400 mg CO_2, 3,515 mg H_2O, 0,049 mg Asche.
$C_{31}H_{36}N_4$ Ber. C 80,12 H 7,81 Gef. C 80,78 H 8,09.

Analyse des als Nebenprodukt entstandenen Pyrro-ätioporphyrins:

3,508 mg Subst.: 10,240 mg CO_2, 2,610 mg H_2O.
$C_{30}H_{34}N_4$ Ber. C 79,95 H 7,61 Gef. C 79,58 H 8,33.

4,5,3'-Trimethyl-3-äthyl-5'-propyl-pyrromethen-bromhydrat.

0,8 g Hämopyrrolaldehyd und 0,7 g 2-Propyl-4-methylpyrrol werden in 4 ccm Sprit und 1 ccm 48-proc. HBr in der beschriebenen Weise zum Methen gekuppelt. Das Bromhydrat krystallisiert in derben, roten Prismen mit violettem Oberflächenglanz. Ausbeute 1,4 g. Schmelzp. 188°.

Zur Analyse wurde aus Eisessig und wenig Äther krystallisiert und über P_2O_5 und KOH bei 60° im Vakuum konstant getrocknet.

5,250 mg Subst.: 11,590 mg CO_2, 3,445 mg H_2O. — 3,632 mg Subst.: 0,280 ccm N (19°, 718 mm).

$C_{17}H_{25}N_2Br$	Ber.	C 60,51	H 7,47	N 8,31
	Gef.	„ 60,21	„ 7,34	„ 8,51.

Homologes Phyllo-ätioporphyrin.

200 mg des voranstehenden Methen-bromhydrates und 240 mg von Methen V werden mit 0,9 g Brenzwein-

[1]) Bei der Bezeichnung des Phyllo-ätioporphyrins und des Phylloporphyrins wählen wir obige Bezeichnungen, obwohl die Möglichkeit der Isomerie noch besteht. In letzterem Fall müßten die vier Phyllo-ätioporphyrine bzw. Phylloporphyrine als a, b, c, d unterschieden werden; die Bezeichnung mit Nummern wie früher soll wegen der großen Anzahl von Isomeren unterbleiben (vgl. S. 243).

Digitized by Google

säure bei 140—160° Ölbadtemperatur verschmolzen. Die Aufarbeitung geschieht wie bei Iso-phyllo-ätioporphyrin beschrieben. Salzsäurezahl etwa 0,8. Nebenher entsteht noch ein Pyrro-ätioporphyrin, welches nicht isoliert wurde.

Das homologe Phyllo-ätioporphyrin, welches in einer Ausbeute von 4—6 mg entsteht, zeigt den Spektraltyp des Phylloporphyrins, doch ist das Spektrum um eine Kleinigkeit nach Violett verschoben. Zur Analyse wurde der Körper aus Pyridin-Methylalkohol umkrystallisiert (schöne violette Prismen) vom Schmelzp. 270° und über P_2O_5 bei 90° im Vakuum konstant getrocknet.

3,845 mg Subst.: 11,285 mg CO_2, 2,731 mg H_2O.

$C_{32}H_{38}N_4$ Ber. C 80,28 H 8,01 Gef. C 80,36 H 7,98.

Alkali-Abbau. Etwa 10 mg des Porphyrins werden in 5 ccm 30-proc. methylalkoholischer KOH und 5 ccm Pyridin im Einschlußrohr mit Silbereinsatz 3 Stunden auf 195° erhitzt. Bei der Aufarbeitung ergab sich ein Gemisch des Ausgangsmaterials und eines neuen Porphyrins vom Spektraltyp des Pyrroporphyrins; doch zeigte sich eine deutliche Verschiedenheit der beiden Spektren. Sulfon-Reaktion negativ.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{621{,}8—617{,}5}_{619{,}7}$; II. schwacher Schatten bei 610; III. schwacher Schatten bei 594; IV. 580 ... $\underbrace{567{,}4—563{,}5}_{565{,}5}$; V. verwaschener Streifen $\underbrace{534—524}_{529}$; VI. 513 ... $\underbrace{507—488}_{497}$ ... 485; E.-Abs. 435.

Reihenfolge der Intensität: VI, I, IV, V, II, III.

4,3'-Dimethyl-3,5'-diäthyl-5-carboxy-pyrromethen-bromhydrat.

1,2 g Opso-carboxy-aldehyd werden mit 2 ccm Eisessig aufgeschlämmt, unter starker Kühlung im Kältegemisch mit 0,75 g Xanthopyrrol versetzt, sodann tropfenweise mit 3 ccm stark gekühlter 48-proc. HBr. Nach Animpfen unter starkem Reiben und ständiger starker Kühlung krystallisiert das Methen in kleinen verfilzten, orangeroten Nadeln aus. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 1,2—1,7 g. Schmelzpunkt bei 165° unter starker Zersetzung.

Die Analyse des Methens ergab zu hohe Werte im Kohlenstoff und Stickstoff, was auf Kohlendioxyd-Abspal-

Digitized by Google

tung aus der α-ständigen Carboxylgruppe zurückzuführen ist. Nach vorsichtigem Umkrystallisieren des Methens aus Eisessig wurden noch höhere Kohlenstoff- bzw. Stickstoffwerte erhalten (die jeweils 2. Analysen).

4,376, 5,538 mg Subst.: 8,640, 11,080 mg CO_2, 2,300, 2,880 mg H_2O. — 3,490, 3,395 mg Subst.: 0,245 (21°, 719 mm), 0,245 (21°, 716 mm) ccm N_2. — 4,800, 6,312 mg Subst.: 2,44, 3,30 mg AgBr.

	$C_{17}H_{21}O_4N_2Br$			
Ber.	C 51,39	H 5,33	N 7,05	Br 20,23
Gef.	„ 53,84, 54,57	„ 5,88, 5,82	„ 7,71, 7,89	„ 21,63, 22,25.

4,3'-Dimethyl-3,5'-diäthyl-5,4'-dibrom-pyrromethenbromhydrat (III).

0,8 g des voranstehenden Methenbromhydrats werden in 3 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 0,4 ccm Brom versetzt; stürmische CO_2-Entwicklung. Durch Erwärmen auf Wasserbadtemperatur während 3 Minuten wird die Bromierung vollendet. Nach dem Erkalten krystallisiert der Bromkörper in dunkelviolett gefärbten glänzenden Prismen aus. Ausbeute 0,8 g. Aus der Mutterlauge krystallisiert nach dem Versetzen mit Äther noch eine geringe Menge des Körpers aus.

Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und über P_2O_5 und KOH bei 50° im Vakuum konstant getrocknet.

4,779 mg Subst.: 6,815 mg CO_2, 1,835 mg H_2O. — 2,518 mg Subst.: 0,122 ccm N (17°, 714 mm). — 5,315 mg Subst.: 6,330 mg AgBr.

$C_{15}H_{19}N_2Br_3$	Ber.	C 38,55	H 4,10	N 6,00	Br 51,35
	Gef.	„ 38,89	„ 4,29	„ 5,35	„ 50,68.

Phylloporphyrin.

3,6 g Methen-bromhydrat IV (S. 240) und 3,6 g Methenbromhydrat III werden zusammen pulverisiert und in 12 Portionen zu je 0,6 g mit je 1,2 g Brenzweinsäure bei 140—160° Ölbadtemperatur während 20 Minuten verschmolzen. Man verfährt dann weiter wie bei dem Isophyllo-ätioporphyrin angegeben und erhält wie dort eine Lösung des entstandenen Porphyringemisches in verdünnter Salzsäure. Man überführt die Porphyrine in Äther und extrahiert mit stark verdünntem Ammoniakwasser als

Digitized by Google

Nebenprodukt entstandenes Mesoporphyrin (V). Ist die ätherische Lösung genügend verdünnt, so gelingt die quantitative Entfernung des Mesoporphyrins, ohne daß die Monocarbonsäuren aus dem Äther ausgeflockt werden; andernfalls geht ein Teil derselben kolloidal in die wäßrige Schicht und muß durch öfteres Ausschütteln wieder in Äther gebracht werden. Nach Abtrennung des Mesoporphyrins scheidet man die Monocarbonsäuren durch öfteres Ausschütteln ihrer ätherischen Lösung mit starker Natronlauge als unlösliche braunrote Natriumsalze ab. Im Äther verbleiben basische Porphyrine, die für sich aufgearbeitet werden.

Die alkalische Suspension der Natriumsalze wird durch schwaches Ansäuern mit HCl in Lösung gebracht und die Porphyrine dann nach den Regeln der Äther–Salzsäure-Fraktionierung voneinander getrennt. Man erhält so in der Hauptfraktion Phylloporphyrin (HCl-Zahl 0,35), sodann Pyrroporphyrin (HCl-Zahl 1,4) neben schwächer basischen, wahrscheinlich in β-Stellung bromierten Monocarbonsäuren auf deren Isolierung wegen ihrer geringen Menge vorerst verzichtet wurde.

Das Phylloporphyrin krystallisiert aus Äther in zugespitzten Nadeln (vgl. Fig. 2), während analytisches Phylloporphyrin bei langsamer Krystallisation aus Äther in stumpf abgeschnittenen Prismen erscheint. Ausbeute 145 mg. Spektral ist das Porphyrin mit Phylloporphyrin bei der Projektion der ätherischen Lösung übereinander vollkommen identisch.

Zur Analyse wurde aus Äther umkrystallisiert und über P_2O_5 bei 70° im Vakuum konstant getrocknet.

5,095 mg Subst.: 14,110 mg CO_2, 3,210 mg H_2O, 0,01 mg Asche. — 2,340 mg Subst.: 0,242 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{32}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,84	H 6,76	N 11,07
$C_{32}H_{36}O_2N_4$	„	„ 75,56	„ 7,14	„ 11,02
$C_{32}H_{38}O_2N_4$	„	„ 75,20	„ 7,46	„ 10,98
	Gef.	„ 75,68	„ 7,08	„ 11,56.

Das „Sulfon" des synthetischen Porphyrins wurde nach der von E. Wiedemann angegebenen Vorschrift durch Behandeln des freien Porphyrins mit etwa 20-proc. Oleum erhalten. Der Methyl-ester des-

Digitized by Google

selben krystallisiert aus Pyridin mit Methylalkohol in feinen roten Nädelchen, die bei 285° stark sintern; in dem gesinterten Material läßt sich nach Lösen in Pyridin das Spektrum des Pyrroporphyrins erkennen; der Mischschmelzpunkt mit analytischem Material ergab keine Depression; vgl. jedoch S. 242.

Methylester. Die Veresterung geschah mit methylalkoholischer Salzsäure. Aus Pyridin–Methylalkohol oder aus Äther krystallisiert der Ester entweder in sehr feinen asbestartig verfilzten Nadeln oder in stumpf-schräg abgeschnittenen Blättchen; analytischer Phyllo-ester krystallisiert dagegen in lang zugespitzten Prismen. Der Schmelzpunkt des synthetischen Esters liegt bei 230° (vgl. Fig. 4); mit analytischem Ester (vgl. Fig. 3) vom Schmelzp. 228° wurde keine Depression beobachtet.

Zur Analyse wurde aus Äther umkrystallisiert und über P_2O_5 und KOH im Vakuum konstant getrocknet.

4,330 mg Subst.: 11,935 mg CO_2, 2,755 mg H_2O. — 3,193 mg Subst.: 0,309 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{33}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C	76,11	H	6,97	N 10,77
$C_{33}H_{38}O_2N_4$	„	„	75,82	„	7,33	„ 10,73
$C_{33}H_{40}O_2N_4$	„	„	75,56	„	7,62	„ 10,66
	Gef.	„	75,17	„	7,12	„ 10,68.

Kupfersalz des Methylesters. Dasselbe wurde durch Zusammenbringen einer methylalkoholischen Lösung von Kupferacetat mit einer Lösung des Esters in wenig Chloroform in verfilzten Nädelchen krystallisiert erhalten. Schmelzp. 253°; der Mischschmelzpunkt mit analytischem Phylloester–Kupfersalz vom Schmelzp. 245° lag bei 247°.

Krystallographische Untersuchung des analytischen und synthetischen Phylloporphyrins und ihrer Ester.[1])

Die Identität der analytischen und synthetischen Präparate ist *sehr* wahrscheinlich. Die analytische Verbindung zeigt lang-prismatische Krystalle, die einheitlich auf einer etwas breiter ausgebildeten Fläche aufliegen. Die Auslöschungsschiefe ist klein und beträgt 5—9°, in der Mehrzahl der Fälle näher an 9° gelegen, so daß man etwa 8° als wahrscheinlichsten Wert annehmen darf. Kein deutlich erkennbarer Dichroismus.

Das synthetische Präparat zeigt ganz die gleichen Verhältnisse, Identität daher sehr wahrscheinlich.

Beim analytischen Ester liegen sehr kleine, ebenfalls prismatische

[1]) Herrn Prof. Steinmetz sind wir für diese Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Kryställchen vor; je nach der Orientierung dieser beobachtet man Unterschiede der Schwingungsrichtungen zwischen 24—44°; ein Maximum der Häufigkeit dürfte um 26°, ein zweites um 42° liegen. Die größer und weniger tafelig ausgebildeten Krystalle des synthetischen Präparates zeigen Auslöschungswinkel-Differenzen zwischen 23—41°; die jeweiligen Maxima der Häufigkeit liegen um 25° und ein weniger ausgeprägtes bei etwa 36°.

An und für sich könnte in diesem Falle nur die qualitativ große Variationsbreite der Werte der Auslöschungsschiefen ein gewisses Indizium für Identität sein; es wird die Wahrscheinlichkeit indessen noch durch die nahe Übereinstimmung des einen Häufigkeitsmaximums erhöht.

In Kombination mit der Herstellung des Präparates kann man auch hier mit großer Wahrscheinlichkeit Identität annehmen, zumal auch der starke Dichroismus in beiden Präparaten analog liegt; die stärker absorbierende Schwingungsrichtung findet parallel den oben genannten Schwingungsrichtungen statt.

Alkali-Abbau.

50 mg Phylloporphyrin werden in 6 ccm Pyridin und 6 ccm 30-proc. methylalkoholischer KOH im Einschlußrohr mit Silbereinsatz während 3 Stunden auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung des Rohrinhalts, welche nach den Regeln der Äther-Salzsäurefraktionierung durchgeführt wurde, ergab eine reichliche Menge *Pyrroporphyrin* neben unverändertem Ausgangsmaterial. Ersteres wurde in den Methylester überführt, welcher wie analytischer Ester aus Äther in charakteristischen rautenförmigen Blättchen mit krummen Begrenzungslinien krystallisierte. Sein Schmelzpunkt lag etwas unter dem des reinsten analytischen Materials, nämlich bei 236° (unkorr.); der Mischschmelzpunkt mit analytischem Ester vom Schmelzp. 238° (unkorr.) ergab keine Depression.

Das bei der Synthese nebenher entstandene Pyrroporphyrin liefert ein schön krystallisiertes Chlorhydrat, welches in den Methylester überführt wurde; derselbe schmilzt bei 240°, gibt jedoch mit analytischem Pyrroporphyrin-methylester desselben Schmelzpunkts eine Depression von 6°. Bei der Behandlung mit Oleum wird die Bildung eines „Sulfons" nicht erreicht.

Aufarbeitung der basischen Porphyrine.

Man schüttelt die ätherische Lösung mit 1-proc. Salzsäure aus, wodurch das stark basische Ätioporphyrin mit

Digitized by Google

stark blaustichig violetter Farbe in die wäßrige Schicht übergeführt wird. Im Äther verbleibt wenig schwächer basisches Ätioporphyrin. Durch öfteres Ausäthern wird der salzsauren Lösung noch wenig Ätioporphyrin mit der Salzsäurezahl 3 entzogen, während das stark basische Porphyrin in Lösung bleibt. Man macht nun alkalisch und extrahiert dasselbe durch Ausschütteln mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird stark eingeengt und in der Siedehitze mit Methylalkohol versetzt, worauf Abscheiden des Porphyrins in kleinen violetten Prismen erfolgt. Der Körper ist in reinem Zustande in Äther nahezu unlöslich.

Spektrum in Pyridin:

I. Sehr schwacher verwaschener Streifen bei 636; II. 594,9 ... 585,0—579,2 ... 570; III. 551,5—538,0; IV. 528,0—497,0 ... 494;
582,1 544,8 513,0
E.-Abs. 438.

Zwischen Streifen III und IV leichte Beschattung.

Reihenfolge der Intensität: IV, II, III, I.

Spektrum in 5-proc. HCl:

I. 623 ... 620—613; II. 604—597; III. 580 ... 576—551
617 601 564
IV. Sehr schwacher Schatten bei 525; E.-Abs. 436.

Streifen I und II sind sehr unscharf begrenzt.

Reihenfolge der Intensität: III, II, I, IV.

Zur Analyse wurde aus Pyridin-Methylalkohol umkrystallisiert und über P_2O_5 + KOH bei 80° konstant getrocknet.

3,482 mg Subst.: 10,235 mg CO_2, 2,470 mg H_2O. — 2,985 mg Subst.: 0,333 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{30}H_{32}N_4$	Ber.	C 80,50	H 7,19	N 12,50
$C_{30}H_{30}N_4$	„	„ 80,70	„ 6,74	—
	Gef.	„ 80,94	„ 7,94	„ 12,54.

Sulfon-Reaktion ist positiv.

Spektrum des Sulfons in Pyridin:

I. Schatten 654—635; II. 608 ... 600—581 ... 576; III. 564 ...
644 590
561—550 ... 546; IV. 533 ... 529—503; E.-Abs. 453.
556 516

Reihenfolge der Intensität: IV, II, III, I.

Digitized by Google

Isolierung des Mesoporphyrins.

Dasselbe wurde aus der ammoniakalischen Lösung (vgl. S. 255) mit Essigsäure ausgeflockt und nach Reinigung über das Chlorhydrat in den Methylester übergeführt, der bei 275° schmolz und mit dem Ester des Mesoporphyrins V keine Depression ergab.

6,125 mg Subst.: 16,325 mg CO_2, 3,875 mg H_2O.

$C_{36}H_{42}O_4N_4$ Ber. C 72,69 H 7,12 Gef. C 72,69 H 7,08.

Katalytische Hydrierung von Porphyrinen und Chlorinen mit Platinoxyd als Katalysator (Lakatos).

Die Hydrierungen wurden durchweg in Eisessig („Kahlbaum") durchgeführt; bei den mit [1]) bezeichneten Hydrierungen wurde das PtO_2 zugleich mit der Substanz reduziert und sein theoretischer Wasserstoffwert von der erzielten Gesamtwasserstoffaufnahme subtrahiert, während in allen übrigen Fällen vor der eigentlichen Hydrierung eine Vorreduktion bis zur Konstanz erfolgte.

	Substanz	Mol.-Gew.	Menge in mg	Menge PtO_2 in mg	Dauer in Stdn.	H_2 in ccm	Bedingungen in °	Bedingungen in mm	Mole H_2 pro Mol Substanz
1	Mesoporphyrin-dimethylester	594	522,5	31,0	6½	78[1])	18	720	3,12
2	Phylloporphyrin	507	164,8	37,2	25	27,4	16	716	3,20
3	Pyrroporphyrin	495	155,0	66,8	19½	23,3	12	715	2,95
4	Pyrroporphyrin	495	123,2	72,5	4	21,1	12	715	3,04
5	Chlorin e-Trimethylester	653	334,5	210,2	21	60,6	14	709	4,32
6	Chlorin e	611	348,3	159,8	38	92,7[1])	14	709	3,88
7	Phäophorbid a	610	308,0	71,0	17	53,4[1])	18	718	2,85
8	Phäophorbid a	610	337,8	77,8	17	62,0[1])	18	718	3,09

Zur Hydrierung von Chlorin e-Ester (5).

Durch die fast farblose, etwas ins grünliche spielende Hydrierungslösung wurde nach dem Abfiltrieren von Pt sofort Luft durchgeleitet. Nun wurde mit Äther versetzt und zur Entfernung des Eisessigs wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, wobei der größte Teil der gebildeten Oxydationsprodukte in braunen Flocken ausfiel. Die Suspension

Digitized by Google

wurde filtriert und der durch Porphyrin rot gefärbte Äther erschöpfend mit 10-proc. HCl ausgezogen, das Porphyrin mit festem Na-Acetat in frischen Äther getrieben und fraktioniert. Durch Fraktionierung konnten zwei Porphyrine isoliert werden, ein stärker basisches mit der HCl-Zahl 3 und ein schwächer basisches mit der HCl-Zahl 7; Porphyrin mit einer HCl-Zahl <3 konnte auch nicht spurenweise gefunden werden.

Spektren: a) Porphyrin mit HCl-Zahl 3 in schwach essighaltigem Äther:

I. 677,7; II. 654,2; III. 633,5; IV. $\underbrace{595{,}0-576{,}7}_{580{,}0}$; V. $\underbrace{558{,}2-542{,}6}_{550{,}4}$; VI. $\underbrace{522{,}6-495{,}4}_{509{,}0}$; E.-Abs. 450,4.

Reihenfolge der Intensität: VI; IV, V; II, III, I.

Das Porphyrin stimmt im spektroskopischen Befund sowohl des freien Porphyrins wie des Esters mit Chloroporphyrin e_4 überein; wegen zu geringer Menge konnte der Ester nicht isoliert werden.

b) Porphyrin mit HCl-Zahl 7 in pyridinhaltigem Äther:

I. Sehr schwach etwa 644; II. $\underbrace{635{,}8-630{,}8}_{633{,}3}$; III. Sehr schwach 605,2; IV. 594,0 . . . 586,4 (kleines Maximum) . . . $\underbrace{580{,}3-575{,}7}_{578{,}0}$; V. $\underbrace{562{,}7-548{,}4}_{555{,}6}$; VI. $\underbrace{526{,}0-508{,}0}_{517{,}0}$; E.-Abs. 445.

Das Porphyrin stimmt im spektroskopischen Befund von freiem Porphyrin und Ester sowie im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Esters mit Chloroporphyrin e_5 überein. Auch die Projektion übereinander ergab keinen Unterschied.

Zur Hydrierung von Chlorin e (6).

Die Aufarbeitung der Hydrierungslösung erfolgte ganz analog derjenigen von Hydrierung 5; es wurden zwei Porphyrine isoliert, ein stärker basisches mit der HCl-Zahl etwa 0,7 (A) und ein schwächer basisches mit der HCl-Zahl etwa 7 (B).

Spektren in Pyridin-Äther:

A. I. 631,5; II. $\underbrace{592{,}0-573{,}0}_{577{,}5}$; III. $\underbrace{555{,}3-536{,}3}_{545{,}8}$; IV. $\underbrace{522{,}7-491{,}2}_{509}$; E.-Abs. 443.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II, I.

Digitized by Google

Das Porphyrin konnte vorerst noch mit keinem der bisher bekannten Porphyrine identifiziert werden.

B. I. Sehr schwach etwa 644,3; II. 636,2—630,0 (633,1); III. Sehr schwach 606,5; IV. 593,8 . . . 586,8 (kleines Maximum) . . . 580,5—575,7 (578,1); V. 562,9—549,6 (556,3); VI. 526,0—510,0 (518,0); E.-Abs. 444,8.

Reihenfolge der Intensität: V, IV, VI, II; III, I.

Das Porphyrin erwies sich im spektroskopischen Befund von freiem Porphyrin und Ester (Projektion übereinander) sowie im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Esters als identisch mit Chloroporphyrin e_5.

Zur Hydrierung von Phäophorbid a (7 und 8).

Die beiden Hydrierungslösungen wurden vereinigt und in der bereits skizzierten Weise aufgearbeitet. Als ätherlösliches Oxydationsprodukt wurde ein kompliziertes Gemisch von Porphyrinen und Chlorinen erhalten, aus dem vor allem ein Porphyrin mit der HCl-Zahl etwa 4,5 isoliert werden konnte.

Spektrum in essighaltigem Äther:

I. 634,7—629,7 (632,2); II. 590,0 . . . 577,7—573,7 (575,7); III. 561,5 . . . 559,3—554,3 (556,8) . . . 540,6; IV. 527,8 . . . 519,0—513,2 (515,9) . . . 501,2; E.-Abs. 438.

Die Intensitäten sind ziemlich gleich: III, II, IV, I.

Eine Identifizierung dieses Porphyrins mit einem bereits bekannten gelang bis jetzt noch nicht.

Die Beschreibung der Hydrierungsversuche des Hämins und Mesohämins, wobei beim sofortigen Eingießen in 20-proc. HCl deutliches Chlorinspektrum beobachtet werden konnte, erfolgt später. Im Falle des Hämins entstand Mesohämin in guter Ausbeute, das nach der Enteisenung Mesoporphyrinester vom Schmelzp. 216° gab.

Digitized by Google

Über das Seidenfibroin. I;

(8. Mitteilung über Proteine)

von *Stefan Goldschmidt* und *Kossy Strauß*.

Mit 6 Figuren im Text.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 5. April 1930.)

Über die Konstitution des *Seidenfibroins* herrscht heute die Ansicht, daß es nicht einheitlicher Natur ist. Man nimmt an, daß in ihm eine krystalline Substanz enthalten ist, die durch amorphe Kittsubstanz zusammengehalten wird. Diese Anschauung erfährt ihre Begründung in den Ergebnissen der Hydrolyse[1]) und der röntgenographischen Untersuchung der Seide. Die *Hydrolyse* liefert, wie bei anderen Proteinen, eine Anzahl verschiedener Aminosäuren, unter denen besonders reichlich *Glykokoll mit etwa 40 Proc. und Alanin mit etwa 21 Proc.* vertreten sind. Diese beiden Aminosäuren beanspruchen also wohl eine besondere Wichtigkeit im Konstitutionsproblem des Fibroins. Daß die Seide eine *krystalline Substanz* enthält, ergibt sich aus der Feststellung von R. O. Herzog und W. Janke[2]), daß sowohl gerichtete wie ungerichtete Seide Röntgeninterferenzen gibt. Die krystalline Substanz ist, wie R. Brill[3]) durch eingehende Untersuchung des Faserdiagramms festgestellt hat, bei verschiedenartigen Seidensorten ein- und dieselbe. Sie ist mit großer Wahrscheinlichkeit in der Weise aus *Glykokoll und Alanin* aufgebaut, daß *je 1 Molekül der beiden Aminosäuren zusammen den gitterbildenden Bestandteil liefert*; im Elementarkörper sind vier solcher Reste. In Analogie zu ihren Vorstellungen über den Abbau der *Cellulose* haben K. H. Meyer und H. Mark[4]) aus den Brillschen Ergebnissen gefolgert,

[1]) E. Fischer u. Skita, H. **33**, 177 (1901); II. **35**, 221 (1902); E. Abderhalden H. **120**, 207 (1922).

[2]) B. **53**, 2162 (1920). [3]) R. Brill, A. **434**, 264 (1923).

[4]) B. **61**, 1932 (1928).

Digitized by Google

daß je vier aus Glycyl-alaninresten bestehende Hauptvalenzketten (40 Aminosäurereste) den Krystalliten der Seide durchziehen. Den Aufbau der einzelnen Hauptvalenzketten hat man sich unter reiner polypeptidartiger Verkettung der einzelnen Aminosäurereste zu denken. Im Gegensatz zu dieser Auffassung werden z. B. von R. O. Herzog[1]) noch kleinere Strukturelemente (Anhydride) diskutiert. Neuerdings hat O. Kratsky[2]) die Faseraufnahme der Seide verbessert, so daß die Unterlagen für die Größe des Elementarkörpers an Sicherheit eingebüßt haben. E. Abderhalden und Mitarbeiter[3]) haben versucht, auf chemischem Weg Einblick in den Aufbau des Seidenfibroins zu gewinnen. Sie haben sich insbesondere bemüht, die kolloiden Lösungen des Fibroins in Lithiumbromid nach P. v. Weimarn auf verschiedenem Wege zu fraktionieren.[4]) Jedoch ist ihnen so eine Aufteilung des Seidenfibroins nicht gelungen. Sie schließen vielmehr aus der Einwirkung von Brom in solchen Lösungen, daß keine Gründe vorliegen, das Seidenfibroin als nicht einheitlich anzusprechen.

Unsere eigenen Untersuchungen hatten zum Ziel, ebenfalls einen Beitrag zu den ungeklärten Fragen über die Konstitution des Seidenfibroins zu liefern. Wir gingen von folgenden Erwägungen aus. Wenn die Krystalle der Seide tatsächlich durch rein polypeptidartige Verkettung der am Aufbau beteiligten Aminosäuren gebildet sind, so müßten diese eine erhebliche Beständigkeit gegen Bromlauge aufweisen. Denn wie der eine von uns (G.) mit seinen Mitarbeitern an zahlreichen Beispielen hat zeigen können[5]), ist die NH–CO–Bindung auch längerer Polypeptidketten bei kurzer Einwirkung von Hypobromit im allgemeinen beständig. Ein Angriff der Polypeptide erfolgt nur an der freien Aminogruppe des Moleküls. Wenn jedoch das Fibroin aus kleinen anhydridartigen Strukturelementen gebildet ist,

[1]) R. O. Herzog, Helv. chim act. **11**, 529 (1928).
[2]) Z. phys. Ch. Abt, B. **5**, 297 (1929).
[3]) H. **164**, 159 (1927).
[4]) H. **178**, 253 (1929); Bioch. Z. **211**, 395 (1929).
[5]) A. **456**, 2 ff. (1927); A. **471**, 1 ff. (1929).

Digitized by Google

so sollten umgekehrt die Krystallite gerade durch dieses Reagenz aufgespalten werden, da die NH–CO–Bindung in Diketopiperazinen[1]) durch Hypobromit angegriffen wird.

Aus diesen Gründen haben wir begonnen, die Einwirkung von Hypobromit auf das Seidenfibroin zu studieren. Auch hier hat sich, wie in früheren Fällen, die titrimetrische Verfolgung des Reaktionsverlaufes bewährt. Wie aus den Kurven (Fig. 1) hervorgeht, erfolgt die Einwirkung des

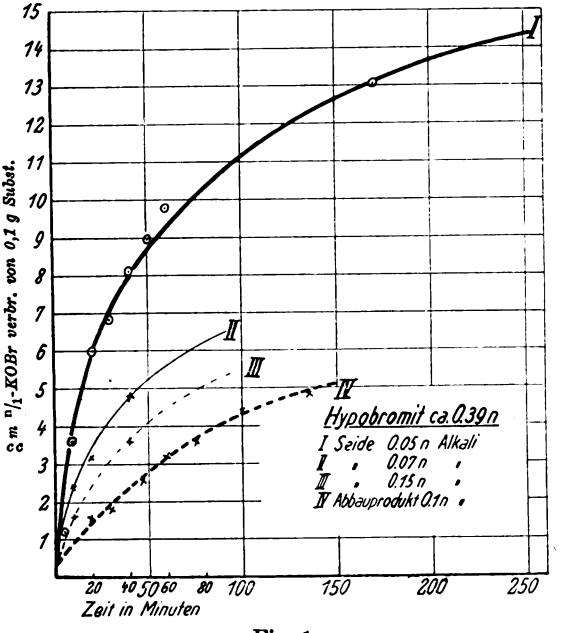


Fig. 1.

Hypobromits so, daß ein Teil desselben in sehr schneller Reaktion verbraucht wird, während ein zweiter Teil (Knickpunkt bei etwa 20 Min.) in erheblich langsamerer Reaktion verschwindet. Das spricht dafür, daß das *Seidenfibroin wenigstens aus zwei Bestandteilen besteht, die sich verschieden schnell mit Hypobromit umsetzen.*

Diese Schlußfolgerungen sind durch die präparative Auswertung durchaus bestätigt worden. Die Einwirkung

[1]) A. **456**, 17ff. (1927).

Digitized by Google

des Hypobromits vollzieht sich bei Wahl der richtigen Alkalikonzentration, indem die Seide sehr schnell ihre große Reißfestigkeit einbüßt, so daß man auch dicke Stränge leicht mit der Hand zerreißen kann. Dann wird die Festigkeit so gering, daß die Fäden schon durch das Herausnehmen mit dem Glasstab zerreißen. Nach etwa 15 Minuten sind

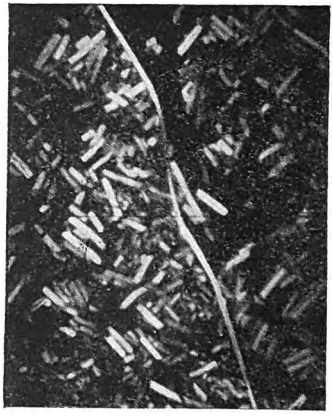


Fig. 2.
II. Abgebaute Seide neben natürlicher Seide.

Fig. 3.
Ia. Abgebaute Seide im weißen Licht.

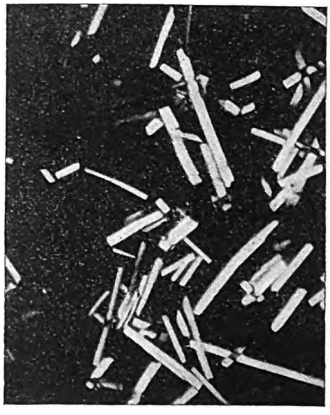


Fig. 4.
I Abgebaute Seide im polarisierten Licht.

Digitized by Google

die Seidenfäden vollständig in die kleinen krystallartigen Blättchen zerfallen, die aber, wie die Begrenzungsflächen zeigen, keine wirklichen Krystalle darstellen und doppelbrechend sind (Fig. 2 u. 3). Daß in *diesen Teilchen eine Substanz anderer chemischer Zusammensetzung vorliegt, folgt aus der erneuten Einwirkung von Hypobromit, die sich langsamer vollzieht als bei der ursprünglichen Seide* Fig. 1, (Kurve 2) *und aus der hydrolytischen Aufspaltung des Abbauproduktes, die nur die beiden Aminosäuren Alanin und Glykokoll liefert. Alle anderen Aminosäuren, die sonst in der Seide vorkommen, finden sich nicht mehr in diesem Abbauprodukt.*

Der Aufbau des Abbauproduktes.

Für die *Konstitution des Abbauproduktes* erscheinen folgende Tatsachen von Bedeutung. Trotzdem das Abbauprodukt in alkalischer Lösung gewonnen ist, enthält es nur ganz geringe Mengen Kalium. Nimmt man an, daß dieses salzartig an eine Carboxylgruppe gebunden ist, so würde sich ein Mindestäquivalentgewicht von etwa 4000 ergeben. Ungefähr das gleiche Äquivalentgewicht errechnet sich aus der Aminostickstoffbestimmung des Abbauproduktes, die mit einer möglichst schnell hergestellten Lösung der Substanz in konz. HCl ausgeführt wurde. Ein nennenswerter Abbau der Substanz kann in der kurzen Zeit bis zur Auflösung nicht eingetreten sein, wie auch eine vergleichende Aminostickstoffbestimmung mit der nur im Wasser aufgeschlämmten Substanz zeigt. Zum gleichen Ergebnis führt die alkalische Hydrolyse mit Baryt. Dabei wird nur eine ganz geringe Menge (1,2 Proc.) CO_2 abgespalten. Macht man für die Abspaltung theoretische Erwägungen, wie sie beim Abbau der Polypeptide entwickelt worden sind, so errechnet sich für das Polypeptid ein Molekulargewicht von 3500, wobei zu berücksichtigen ist, daß der CO_2-Wert durch Versuchsfehler sicher etwas zu hoch gefunden worden ist (zu kleines Mindestmolekulargewicht). *In dem Abbauprodukt muß also sicher eine noch hochmolekulare, wohl polypeptidartige Substanz vorliegen, wie sie im natürlichen Seidenfibroin vorgebildet ist.*

Digitized by Google

Von besonderer Wichtigkeit erschien es, zu wissen, ob sich das Abbauprodukt gut charakterisieren läßt, also eine einigermaßen einheitliche Substanz vorliegt. Wir haben deshalb Elementaranalysen von Abbauprodukten verschiedener Darstellung und aus verschiedenen Seidenarten ausgeführt.

		C	H	N
Abbauprodukt aus	Seide unbekannt:	42,80	6,20	16,6
	„ japanisch:	42,60	6,09	16,6
	„ chinesisch:	42,82	6,01	16,6
$C_{12}H_{21}N_4O_{7,5}$ ber.	„	42,3	6,2	16,4
$C_{11}H_{18}N_4O_4$ ber.		49,0	6,7	20,07.

Wie die Zusammenstellung zeigt, stimmen die Zahlen recht gut überein.

Dieses analytische Ergebnis wird bestätigt durch *die Herausarbeitung der am Aufbau beteiligten Aminosäuren.* Um diese möglichst vollständig zu erhalten, haben wir nach der Hydrolyse durch Schwefelsäure und der quantitativen Entfernung der Schwefelsäure durch Baryt die *Butylalkoholextraktion nach Dakin*[1]) gewählt, die sich ganz besonders zweckmäßig erwiesen hat, weil nur Alanin und Glykokoll vorliegen. Von diesen beiden Aminosäuren wird nämlich das *Glykokoll* sehr schwer, das *Alanin* sehr leicht von Butylalkohol aufgenommen. Eine Befreiung des Glykokolls von den letzten Spuren von Alanin läßt sich unter Benützung der verschiedenen Löslichkeit der Kupfersalze erreichen. Es ist uns so gelungen, die beiden Aminosäuren in einer Menge herauszuarbeiten, wie sie dem Trockengewicht des Hydrolysats nach der Entfernung der Schwefelsäure innerhalb der Versuchsfehler entspricht.

I. Abbauprod. g	Hydrolysat. Trockenrückstd. g	Alanin g	Glykokoll g	Insges. g	Mol.-Verhältnis Alanin zu Glykokoll
I. 17,2	15,25	12,09	3,10	15,2	3,27 : 1
II.[2]) 17,9	15,70	12,15	3,40	15,55	3,05 : 1.

[1]) Biochem. J. 12, 290 (1918); J. of biol. Chem. 114, 499 (1920).

[2]) Genaueste Bestimmung. Die Gewinnung der gesamten bei der Hydrolyse entstehenden Aminosäuren kann deshalb nicht durchgeführt werden, weil es unmöglich ist, die im Bariumsulfat adsorbierten Aminosäuren vollständig herauszuwaschen.

Digitized by Google

Hieraus ergibt sich, daß das Abbauprodukt die Aminosäuren Alanin und Glykokoll im Verhältnis 3 : 1 enthält.

Aus diesem Verhältnis müßte sich unter der Berücksichtigung, daß das Abbauprodukt noch sehr hochmolekular ist, die Bruttozusammensetzung $(C_{11}H_{18}N_4O_4)_x$ = (3 Alanin + 1 Glykokoll − 4 $H_2O)_x$ ergeben, gleichgültig, ob die Aminosäuren in anhydridartiger oder polypeptidartiger Bindung[1]) vorliegen. Wie aber die Zusammenstellung zeigt, enthält das Abbauprodukt weniger Kohlenstoff und Stickstoff als dieser Formel entspricht. Für die Verschiedenheiten zwischen Rechnung und Analysenresultat kann man eine Reihe von Erklärungen anführen:

1. Die Aminosäuren werden vom Bariumsulfat nicht in demselben Verhältnis adsorbiert, wie sie im Hydrolysat vorliegen; dadurch ergibt sich nach der Aufarbeitung nicht ganz das wahre Verhältnis von Alanin zu Glykokoll.

2. Das Abbauprodukt kann noch eine sehr sauerstoffreiche Substanz enthalten, die aber vollständig im Bariumsulfat adsorbiert sein müßte. Wir halten dies für außerordentlich unwahrscheinlich. Es ist nach der Analyse auch möglich, daß der sauerstoffreiche Rest in Form von *Carbonylgruppen* vorliegt. Bei der Hydrolyse müßte dann Kohlendioxyd oder Ameisensäure entstehen, und zwar auf jeden Rest $C_{12}H_{21}O_{7,5}N_4$ ein Molekül davon. Wir konnten zwar nach der alkalischen Hydrolyse sowohl *Kohlendioxyd* wie eine Substanz von den Eigenschaften der Ameisensäure nachweisen, aber die Mengen derselben betragen nur wenige Prozente von denjenigen, die sich formelmäßig errechnen würden. Sie können also wohl nur in Nebenreaktionen entstanden sein.

3. Durch die Einwirkung des Hypobromits oder des Wasserstoffsuperoxyds könnte peroxydartige Verkettung hervorgerufen sein. Dies ist jedoch nach den Ergebnissen der Hydrolyse und auch deshalb ausgeschlossen, weil die Auflösung des Abbauproduktes in Jodwasserstoff keine Jodabscheidung hervorruft.

4. Das Abbauprodukt enthält Wasser in außerordentlich fester Bindung, das auch im Hochvakuum bei 136° nicht abgegeben wird[2]). Eine solche feste Bindung von Hydratwasser ist bei Polypeptiden nicht unbekannt[3]). Allerdings müßte dann der Wasserstoffgehalt des Abbauproduktes höher liegen, als die Analyse ergeben hat.

---

[1]) Der auf 40—50 Aminosäurereste (x-Aminosäuren − (x − 1) H_2O) sich errechnende Mehrgehalt von einem Mol Wasser ist analytisch nicht nachweisbar.

[2]) Bei 36 stündigem Erhitzen erfuhren die 560 mg Subst. nur eine Gewichtsabnahme von 2 mg. [3]) z. B. A. 471, 1 ff. (1929).

Digitized by Google

5. Es könnte gasförmiger Sauerstoff, der dem H_2O_2 bzw. Hypobromit entstammt, durch Nebenvalenzkräfte (Molekülverbindung) gebunden sein. Die Analysenresultate würden darauf einigermaßen stimmen.

Wir halten das vorliegende Material zur Entscheidung einer der diskutierten Möglichkeiten noch nicht für ausreichend, werden aber bei der Weiterarbeit dieser Frage eine besondere Beachtung schenken, weil auch andere Proteine einen zu hohen Sauerstoffgehalt aufweisen[1]), dessen Natur noch recht unsicher ist.

Röntgenographische Untersuchung des Abbauproduktes.

Mit Rücksicht auf die Folgerungen aus den *Röntgenuntersuchungen der natürlichen Seide* war von besonderem Interesse, ob in dem Abbauprodukt der krystallisierte Anteil der Seide zerstört oder angereichert war. Da das Abbauprodukt ebenso wie die natürliche Seide Doppelbrechung zeigt, kann der krystallisierte Anteil des Fibroins kaum verschwunden sein. Wie die röntgenographische Untersuchung ergibt, ist dies auch tatsächlich nicht der Fall. Vielmehr scheint schon aus der Verkürzung der zur Erzielung eines Diagramms notwendigen Belichtungszeit hervorzugehen, *daß das Abbauprodukt wesentlich weniger amorphe Beimengungen enthält.* Die *Debye-Scherrer-Aufnahme von natürlicher Seide* und dem daraus hergestellten Abbauprodukt geben dieselbe Zahl von Interferenzkreisen; die Lage derselben stimmt innerhalb der Versuchsfehler überein. Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man das Faserdiagramm von natürlicher Seide und von einer Seide, die so lange abgebaut ist, daß ihre Haltbarkeit zur Herstellung eines Faserdiagramms gerade noch ausreicht, untereinander vergleicht. Die Identität[2]) der krystallisierten Substanz in der Seide und ihres Abbauproduktes erscheint somit erwiesen zu sein, diese krystallisierten Anteile müssen also aus Alanin bzw. Glykokoll oder aus Alanin und Gly-

[1]) P. Brigl u. Held, H. **152**, 230 (1926).

[2]) Zur Erörterung, ob nicht eine Aufweitung der Krystallite in einer Richtung, die nicht in der Faserachse liegt, eingetreten ist, reicht das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht aus. Weitere Untersuchungen müssen darüber entscheiden.

Digitized by Google

kokoll aufgebaut sein. Eine Entscheidung über das Molekularverhältnis zwischen Alanin und Glykokoll in diesen Krystalliten hoffen wir dadurch erbringen zu können, daß wir verschiedene Zeitstufen des Abbaus darauf untersuchen. Es wird sich so ermitteln lassen, von welchem Zeitpunkt an die begleitenden Aminosäuren außer Alanin und Glykokoll gerade verschwunden sind und wie sich das Verhältnis Glykokoll: Alanin im Verlaufe des weiteren Abbaus ändert.

Der morphologische Aufbau des Seidenfadens.

Der Seidenfaden besteht aus dem sogenannten Seidenleim, der vor der technischen Verwendung der Seide durch Erhitzen mit Seifenlösung entfernt wird, und dem Seidenfibroin. Auch das Fibroin besitzt, wie aus den angeführten chemischen Beweisen unbedingt zu folgern ist, einen nicht einheitlichen Bau. Wir müssen zum mindesten zwei verschiedene Anteile unterscheiden, deren einer aus Alanin und Glykokoll, deren anderer aus einer Anzahl verschiedener Aminosäuren gebildet ist. Man muß sich die Frage vorlegen, wie der nur aus Alanin und Glykokoll gebildete Anteil, der — wir wollen uns vorsichtig ausdrücken — auch den krystallisierten Bestandteil der Seide enthält, im Seidenfaden verteilt ist. Darüber erlaubt die Verfolgung des Hypobromitabbaus unter dem Mikroskop einige Aussagen. Der Seidenfaden scheint nämlich nicht von allen Seiten gleichmäßig abgebaut zu werden.

Im polarisierten Licht[1]) verschwinden sehr schnell die starken Interferenzfarben des Fadens; an ihre Stelle tritt ein Weiß höherer Ordnung, d. h. der Faden quillt. Während der ursprüngliche Faden gezwirnt ist, erscheint er schon nach kurzem Abbau völlig in eine Richtung gelagert zu sein (gleichmäßige Dicke); nur an einzelnen, sehr unregelmäßig eingestreuten kurzen Stellen erfolgt Auslöschung (Drehung des Fadens?). Bei längerem Abbau geht das

[1]) Die Verfolgung geschah in einem eisgekühlten, mit Hypobromit gefüllten Schälchen; der Seidenfaden war auf ein kleines Rähmchen aus Glas aufgewickelt.

Digitized by Google

Weiß in ein dunkles Grau über, bis schließlich überhaupt nichts mehr zu sehen ist.

Im gewöhnlichen Licht beobachtet man ebenfalls Quellung; die Seide ist im Verlaufe des Abbaus zunehmend schwerer zu erkennen, d. h. ihr Brechungsvermögen wird immer ähnlicher dem der Hypobromitlösung; so kam es, daß wir zuerst die Bildung der krystallähnlichen Bruchstücke übersehen haben. Während die unabgebaute Seide den Eindruck einer runden Röhre macht, erscheint die abgebaute Seide als ein flaches, breites Gebilde. Bei genauer Betrachtung der Abbaubruchstücke sieht man, daß die flachen Gebilde nicht gleichmäßig dick sind, vielmehr den Querschnitt eines flachen Dreiecks besitzen (Fig. 5). Daraus würde sich ergeben, daß der einheitliche Teil des Fibroins in dem Faden etwa so eingelagert ist, wie Fig. 6 zeigt (schraffiertes Stück).

Fig. 5.

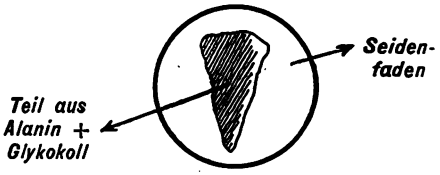


Fig. 6.

Ob aus der außergewöhnlich starken Brüchigkeit des Abbauproduktes noch kittartige Einlagerungen der Hüllsubstanz in dem einheitlichen Teil zu folgern sind, ist noch unsicher, jedenfalls scheint der einheitliche krystallisierte Teil der Seide für die Festigkeit des Seidenfadens keine Rolle zu spielen.

Den beim Abbau durch Hypobromit in Lösung gehenden Teil der Seide haben wir noch nicht näher untersucht; wir beabsichtigen, dies demnächst zu tun.[1])

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

[1]) Wir beabsichtigen, auch an anderen Sklero-proteinen, wie an Collagen, die Einwirkung von Hypobromit zu studieren. In einer

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Titrimetrische Voruntersuchung.

Je 100 mg Seide wurden in 100 ccm Bromlauge wechselnder Konzentration und Alkaligehaltes bei 0° eingetragen. Nach gewünschten Zeiten wurden wie früher angegeben je 5 ccm der Lösung heraus genommen, in Jodkalilösung einlaufen gelassen und mit Thiosulfat titriert. Es bedeuten in den folgenden Tabellen: a) die Zeiten der Entnahme der Proben nach Eintragen der Seide, b) von 5 ccm verbrauchte ccm $^{n}/_{10}$ Thiosulfat, c) die insgesamt verbrauchte Menge Hypobromit

Hypobromit 0,372 n; Alkaliüberschuß 0,07.

a)	5	10	20	45
b)	17,9	17,4	17,0	16,2
c)	14	24	32	48 .

Hypobromit 0,387 n; Alkali 0,1 n.

a)	1	2	5	10	20	40	60	170	245
b)	17,9	17,8	17,4	16,3	15,2	14,2	13,4	11,9	11,3
c)	2,0	4,2	12,8	36,5	60,2	81,6	98,8	131	144

Hypobromit 0,340 n; Alkali 0,15 n.

a)	5	10	20	35
b)	15,6	15,2	14,7	14,2
c)	8	16	26	36 .

Einwirkung von Hypobromit auf Seidenfibroin.

Eine gewogene Menge entbastete Rohseide (chin. Seide Kahing) wird bei -4^{0} in die 100fache Menge einer etwa 0,8 n Bromlauge von 0,06—0,08 n Alkaliüberschuß eingetragen und so lange bei 0° darin belassen, bis die Seidenfäden vollständig zerfallen sind. Hierzu sind im allgemeinen 15—16 Minuten Einwirkungsdauer notwendig. Entnimmt man von Zeit zu Zeit der Lösung kleine Proben der Seide, so zeigt sich die Einwirkung des Hypobromits darin, daß die Seide immer brüchiger wird, bis es schließlich überhaupt nicht mehr gelingt, zusammenhängende Fäden aus der Flüssigkeit zu entnehmen. Schließlich resultiert eine schwach

gleichzeitig erscheinenden Arbeit (H. im Druck) konnte gezeigt werden, daß auch andere Proteine (Ovalbumin) durch Hypobromit in Spaltstücke zerfallen, die nach Art und Mengenverhältnissen der am Aufbau beteiligten Aminosäuren unterschieden sind.

Digitized by Google

trübe Flüssigkeit, die von einem Haufwerk mikroskopischer, krystallähnlicher Aggregate erfüllt ist, die stark doppelbrechend sind und verschiedene Größe zeigen (Fig. 4). Wenn der Abbau so weit vorgeschritten ist, wird in der früher beschriebenen Weise das Hypobromit durch 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd schnell unter Verhinderung des Schäumens durch Zusatz von Amylalkohol zerstört und auf gehärtetem Filter abgesaugt. Dann verteilt man den Niederschlag durch kräftiges Turbinieren wieder in Wasser und zentrifugiert ab. Dieses Verfahren muß für die präparative Untersuchung 5—6 mal, für die analytische 8—10 mal wiederholt werden. Dabei quillt das Abbauprodukt stark und läßt sich bei zunehmender Befreiung von Elektrolyt, immer schwerer zentrifugieren. Zuletzt wird in der gleichen Weise das Wasser durch Alkohol und dann der Alkohol durch Äther verdrängt. Der abgesaugte Niederschlag wird zuerst bei Zimmertemperatur und dann bei 100° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Substanz stellt ein bräunlichweißes Pulver dar, das in Wasser zu einer gelbbräunlichen Gallerte quillt. Die Substanz ist halogenfrei und hinterläßt beim Abglühen einen geringen Rückstand. Ausbeute 22—23 Proc. der verarbeiteten Seide. Mit wechselnder Alkalikonzentration verändert sich diese.

Bromlauge etwa 0,4 n.

Alkali	0,05	0,125	0,2 n
Ausbeute	20%	15%	12%.

Analytische Untersuchung des Abbauproduktes.

Einwirkung von Hypobromit: Je 100 mg Abbauprodukt werden bei 0° in 100 ccm Hypobromit (0,372 n, Alkaliüberschuß 0,1 n) eingetragen und zu gewünschten Zeiten je 5 ccm zur Titration entnommen. Bezeichnungen wie oben.

a)	5	10	20	45	75	100	135	180
b)	18,3	18,1	17,8	17,3	16,8	16,4	16,2	15,4
c)	6	10	16	26	36	44	48	66.

Die Wiederholung des Versuches mit Abbauprodukt anderer Darstellungen ergab innerhalb der Versuchsfehler gleiche Resultate.

Amino-N: 3 g Subst. werden mit 61,7 g konz. Salzsäure übergossen. Innerhalb etwa einer Minute geht das Abbauprodukt mit

Digitized by Google

gelblicher Farbe in Lösung (50,7 ccm). Hiervon wurde sofort 1 ccm entnommen und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt. 8,0 ccm der letzten Lösung lieferten unmittelbar nach der Herstellung 0,3 ccm N (19°, 755 mm). Gef. 0,36 Amino-N, d. s. 2,2 Proc. des Gesamt-N.

Kaliumbestimmungen: I. 243,6 mg Subst.: 5,8 mg K_2SO_4. Gef. 1,07% K. — II. 181,2 mg Subst.: 3,3 mg K_2SO_4 (Subst. war zuletzt mit verdünnter Essigsäure aufgeschlämmt und zentrifugiert). Gef. 0,81% K.

Für die Elementaranalysen wurden jeweils Substanzen verschiedener Darstellung verwendet.

Kjeldahl- und C, H-Bestimmungen: I. 11,03 mg Subst. verbr. 2,60 ccm. — II. 17,5 mg Subst. verbr. 4,20 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4. — III. 5,282 mg Subst. (0,065 mg Rückstand): 8,15 mg CO_2, 2,84 mg H_2O. — IV. 4,821 mg Subst. (0,061 mg Rückstand): 7,47 mg CO_2, 2,64 mg H_2O. — V. 5,055 mg Subst. (0,043 mg Rückstand; Subst. wie Subst. II der Kaliumbestimmung behandelt): 7,87 mg CO_2, 2,69 mg H_2O.

Gef. N	I. 16,6	II 16,6	C III. 42,60	IV. 42,80	V. 42,82
			H III. 6,09	IV. 6,20	V. 6,01.

N-Verteilung nach van Slyke: I. 2,69 g Subst. wurden mit etwa 50 ccm konz. Salzsäure gekocht. Nach 30 Stunden war die Hydrolyse vollständig. Dann wurde auf 100 ccm aufgefüllt. II. 2,952 g Subst., sonst wie I.

Amid-N: 100 ccm verbr. I. 32,9, II. 34,4 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. Gef. N I. 10,3, II. 9,85.

Humin-N: Verbr. I. 5,0 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. Gef. 1,5.

Diaminosäuren: Mit Phosphorwolframsäure erhält man nach Bestimmung des Amid-N erst beim Stehen eine schwache Fällung (Calciumphosphorwolframat), die aber nur Spuren von Stickstoff enthält.

Mono-aminosäuren: *Gesamt-N*: 5 ccm des auf 100 ccm gebrachten Filtrats der Humin-N-Bestimmung verbr. 15,5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. Gef. 89,0.

Amino-N: 0,2 ccm der gleichen Lösung gaben 1,64 ccm N (20°, 750 mm). Gef. 108 Proc. N des Monoaminostickstoffs.

CO_2-Bestimmung: In einem Fraktionierkolben von 150 ccm, dessen aufwärts gebogener Ansatz mit Kühler- und Natronkalkrohr versehen war und der einen Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr besaß, wurde 1 g Substanz mit 20 ccm einer heiß gesättigten, unter CO_2-Ausschluß eingefüllten Bariumhydroxydlösung, 50 Stunden gekocht. Dann ließ man in die erkaltete Masse Schwefelsäure 1 : 1 bis zur sauren Reaktion tropfen, indem man gleichzeitig die entbundene Kohlensäure durch einen Luftstrom nach vorheriger Trocknung mit konz. Schwefelsäure in einen Kaliapparat überführte. Gewichtszunahme 12,0 mg entsprechend 1,2 Proc. CO_2.

Prüfung auf Ameisensäure (Emil Gerisch).

3 g Substanz wurden wie bei der CO_2-Bestimmung hydrolysiert, dann wurde das Bariumhydroxyd mit überschüssiger H_2SO_4 gefällt, filtriert und

Digitized by Google

aus der Lösung unter steter Erneuerung des Verdampfenden mehrere Stunden abdestilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Das Destillat wurde zuerst mit Barytlauge neutralisiert und neutral mit Permanganat titriert. Es wurden verbraucht 25,2 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. Gef. 35 mg Ameisensäure, das ist 8,5% der berechneten. Dieser Wert ist noch etwas zu hoch, da das Destillat noch Spuren von SO_2 enthält.

Hydrolytische Aufspaltung des Abbauproduktes.

19 g Abbauprodukt wurden mit der 6fachen Menge 25 Vol-proc. Schwefelsäure etwa 36 Stunden im Ölbad erhitzt. Das Ende der Hydrolyse wurde dabei durch Aminostickstoff-Bestimmungen kontrolliert. Dann wurde in die 10-fache Menge Wasser gegossen und siedend mit einer heißen Lösung von Bariumhydroxyd gefällt. Ein kleiner Überschuß von Baryt wird durch Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat der Barytfällung wird im Vakuum auf kleines Volumen gebracht. Da die Lösung etwas an Chlorionen enthielt (Verunreinigung des Baryts), wurden einige Tropfen sehr verdünnter Silberacetatlösung zugesetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Chlorsilber wurde dann auf 100 ccm gebracht.

N-Bestimmung: a) 1 ccm Lösung verbr. 19,3 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. b) Je 1 ccm Lösung wurde im Wägeglas auf dem Wasserbad eingedunstet und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gef. I. 0,1670 g, II. 0,1671 g Rückstand. Hieraus ber. 16,5 N.

60 ccm eines derartigen Hydrolysates, die 15,7 g feste Substanz enthielten, wurden nach Dakin so lange mit Butylalkohol extrahiert, bis im Extrakte kein Niederschlag mehr entstand (etwa 5 Tage). Die durch die Extraktion konzentrierter werdende Lösung (Krystallabscheidung) wird von Zeit zu Zeit durch Wasserzugabe wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Sobald der Extrakt zu stoßen begann, wurde unterbrochen und der ausgeschiedene Krystallbrei abgesaugt. Die einzelnen Fraktionen wurden analysiert. Der hellbraune Butylalkohol hinterläßt beim Abdunsten nur einen geringen Rückstand (etwa 0,1 g), der beim Verreiben mit absolutem Alkohol noch Spuren von Aminosäure liefert.

Die *extrahierte wäßrige Lösung* wird zur Entfernung des Butylalkohols im Vakuum eingedunstet, mit Wasser auf-

Digitized by Google

genommen und auf 25 ccm gebracht (Diese Lösung enthielt 3,9 g Trockenrückstand, der beim Abrauchen mit konz. H_2SO_4 4,2 Proc. Sulfate hinterließ). 23 ccm der Lösung wurden mit feuchtem Kupferoxyd aufgekocht, heiß abfiltriert und nachgewaschen. Aus dem blaugrünen, auf dem Wasserbad eingeengten Filtrat (etwa 50 ccm) krystallisierte beim Erkalten das *Glykokollkupfer* aus, dessen Menge sich durch Zusatz von etwa dem halben Volumen Alkohol vermehren ließ. Aus dem Filtrat der Fällung ließen sich durch starkes Einengen noch weitere Mengen Glykokoll herausholen. Das Glykokollkupfer wurde in bekannter Weise durch Zersetzen mit H_2SO_4 auf Glykokoll verarbeitet.

Ist die Extraktion des Alanins nicht ganz vollständig gewesen, so kann man die letzten Reste des Alanins aus dem entkupferten Filtrat des Glykokollkupfers durch erneute Butylalkohol-Extraktion gewinnen.

Übersicht der Ausbeuten an Alanin und Glykokoll.

Darstellung I. Aus 17,2 g Abbauprodukt 15,25 g Hydrolysenrückstand			Darstellung II. Aus 17,9 g Abbauprodukt 15,7 g Hydrolysenrückstand		
Butylalk.-Extrakte	Alanin g	Glykok. g	Butylalk.-Extrakte	Alanin g	Glykok. g
I. 5,0 g F. P. 248°	5,0	—	Ia 6,1 g F. P. 248°	6,1	—
II. 2,3 „ „ „ 246°	2,3	—	IIa 5,1 „ „ „ 240°	5,1	—
III. 3,0 „ „ „ 245°	3,0	—	IIIa 0,4 „ „ „ 240°	0,4	—
IV. 1,2 „ „ „ 180°	0,85	0,35	IVa Kupferfällungen	—	3,35
V. 1,5 „ „ „ 210°	0,94	0,56	Va Nochmalige Extraktion m. Butylalk.	0,55	
VI. Kupferfällungen	—	1,10			
VII. Rückstand	—	1,10			
	12,09	3,11		12,15	3,35

Analytische Belege.

I. 12,7 mg Subst.: 2,85 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4. — II. 16,5 mg Subst.: 3,68 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4. — III. 15,4 mg Subst.: 3,50 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4. — IV. 17,8 mg Subst.: 4,20 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4. — V. 17,4 mg Subst.: 4,15 ccm H_2SO_4.

Ia. 12,2 mg Subst.: 2,75 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4. — 4,313 mg Subst.: 6,44 mg CO_2, 3,08 mg H_2O. — IIa. 16,2 mg Subst.: 3,6 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4. — IVa. 17,1 mg Subst.: 4,55 ccm $^n/_{20}$-H_2SO_4.

Digitized by Google

$C_3H_7NO_2$ Ber. C 40,50 H 7,9 N 15,73.
Gef. N I. 15,7 II. 15,6 III. 15,8 IV. 16,5 V. 16,8
„ Ia C 40,72 H 7,99 N 15,75 IIa N 15,5.
$C_2H_5NO_2$ Ber. N 18,7 Gef. (IVa) 18,67.

Bei einer nicht beschriebenen Hydrolyse ist das Glykokoll als Esterchlorhydrat isoliert und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert worden.

Röntgenographischer Vergleich von Seide und dem Abbauprodukt mit Hypobromit.

Die röntgenspektrographische Untersuchung der Produkte wurde in der Röntgenabteilung des Physikalisch-chemichen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe durch Herrn Dr. Bloch und Herrn Dr. Theilacker ausgeführt. Wir danken den beiden Herren auch an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft.

Verglichen wurden Seide und Abbauprodukt derselben Provenienz.

Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Kamerakonstante 0,492.

Seide: Pulveraufnahme, Belichtungszeit: 4 Stdn. 40 Min., 35 KV. 20 mA.

links	J	rechts	J	d	ϑ	$\sin\vartheta$	Indizierg. nach Brill[1])
87,6	s. schw.	131,5	s. schw.	43,9	21,6°	0,368	213
89,6	m	129,5	m	39,9	19,6	0,336	{401 / 103}
94,1?	s. schw. diffus	124,8?	diffus s. schw.	30,7	15,1	0,261	
97,3	st.	121,7	st.	24,4	12,0	0,208	211
99,2	s. st.	119,6	s. st.	20,4	10,04	0,174	210

Kamerakonstante 0,494.

Abgebaute Seide: Pulveraufnahme, Belichtungszeit: 4 Stdn., 40 Min., 35 KV. 20 mA.

93,7	s. st.	114,6	s. st.	20,9	10,32°	0,179	210
91,6	m	116,6	m	25,0	12,35	0,214	211
—	s. schw.	120,8?	s. schw.	—			
83,8	m	124,5	m	40,7	20,12	0,344	{401 / 103}
81,7	m	126,6	m	44,9	22,18	0,377	213

Kamerakonstante 0,494.

Abgebaute Seide: Pulveraufnahme, Belichtungszeit: 2 Stdn., 35 KV. 20 mA.

95,5	st.	116,0	st.	20,5	10,12°	0,176	210
93,6	m	117,3	m	23,7	11,70	0,203	211
85,7	m	126,3	m	40,6	20,02	0,342	{401 / 103}
83,6	m	128,0	m	44,4	21,92	0,373	213

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Seide: Faserdiagramm Laue-Kamera, Belichtungszeit: 1½ Stdn., 35 KV. 20 mA.

Äquator.

d	$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{d}{2r}$	2ϑ	ϑ	$\sin\vartheta$	Ind.
24,0	0,376	20,6°	10,3°	0,179 (nach Brill)	210

Daraus $r = 31{,}95$ mm; $2r = 63{,}9$ mm.

Da r nicht genau bekannt war, wurde es mit Hilfe des Brillschen Wertes zurückberechnet.

1. Schichtlinie.

30,0	0,469	25,13°	12,5°	0,216	211

Abgebaute Seide: Faserdiagramm Laue-Kamera, Belichtungszeit: 2½ Stdn. 35 KV, 20 mA.

Äquator.

24,0	0,376	20,6°	10,3°	0,179	210

1. Schichtlinie.

29,0	0,454	24,4°	12,2°	0,211	211

4 weitere Interferenzen auf höheren Schichtlinien, die zu Kreisbögen auseinandergezogen sind.

32,0? diffus	0,501	26,6°	13,3°	0,230	?
41,0	0,642	32,7°	16,4°	0,282	{202 / 212}
54,0	0,846	40,2°	20,1°	0,344	103
62,5	0,978	44,4°	22,2°	0,378	213

Für diese Aufnahme wurde die auf ein Glasrähmchen aufgewickelte Seide 9 Minuten abgebaut, d. h. gerade so lange, als die Festigkeit der Faser noch ausreicht, um die Seide noch aus der Abbauflüssigkeit entnehmen zu können. Die starke Verbreiterung einzelner Interferenzen kommt daher, daß in dem Präparat die Fäden zum Teil schon ungeordnete Bestandteile enthalten.

Digitized by Google

Über das grüne Stoffwechselprodukt des Bacillus Chlororaphis;

von *Fritz Kögl* und *J. J. Postowsky.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium in Göttingen].

(Eingelaufen am 26. April 1930.)

I.

Guignard und Sauvageau haben im Jahre 1894 aus Wurmkadavern einen Bazillus isoliert, der die bemerkenswerte Eigenschaft besitzt, in seinen Kulturen grüne Krystalle auszuscheiden. In der folgenden Zeit ist *Bacillus Chlororaphis G. und S.* in Frankreich mehrmals in Quell- oder Brunnenwasser aufgefunden worden, er scheint jedoch im allgemeinen selten vorzukommen. Im Jahre 1911 erschien eine ausgezeichnete Untersuchung von Philippe Lasseur[1]), welche über Morphologie, Kulturbedingungen und Pathogenie des Bazillus umfangreiches Material beibringt, aber auch wertvolle Angaben über die Chemie des grünen Stoffwechselproduktes enthält. Die Bildung dieser Verbindung — die den Namen *Chlororaphin* erhalten hat — erfolgt nicht auf allen Substraten. Nach langen Versuchen fand Lasseur ein chemisch genau definiertes „synthetisches Milieu", in welchem der Bazillus eine nahezu konstante, maximale Farbstoffmenge in einer bestimmten Zeit hervorbringt. Diese Nährlösung enthält neben anorganischen Salzen als einzige organische Stoffe 2,5 Proc. Glycerin und 0,7 Proc. Asparagin; ihre einzelnen Bestandteile wurden auf optimale Konzentration und Austauschmöglichkeit geprüft.

„Mit Asparaginmengen unter 0,7 Proc. nimmt die Krystallbildung und die Entwicklung des Bacteriums beträchtlich ab, während die Zugabe von mehr als 1 Proc. das Wachstum begünstigt, aber die Bildung

[1]) Thèses, Faculté des Sciences de l'Université de Nancy (1911). Ph. Lasseur und F. Girardet: Contribution à l'étude des Pigments Microbiens. Nancy [1914?] Seite 29ff. (Spektren).

Digitized by Google

des *Chlororaphins* kaum beeinflußt. Man kann Asparagin durch Harnstoff, Asparaginsäure, Glykokoll und bernsteinsaures Ammonium ersetzen. Dagegen bleibt bei den Ammonsalzen der Weinsäure, Milchsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure die Bildung der grünen Krystalle aus. Bei Glycerinzusätzen unter 2 Proc. ist die Krystallbildung sehr schwach; sie nimmt mit steigender Menge zu, Einwagen von 4, 5, 10 g bewirken jedoch keine Erhöhung der Ausbeute. — An Stelle des Glycerins können Mannit, Glukose, Fruktose und Rohrzucker verwendet werden. Methyl-, Äthylalkohol, Glykol, Dulcit, Arabinose, Rhamnose, Laktose, Maltose, Inulin, Dextrin und Stärke führen nie zur Bildung der grünen Krystalle".

Die Farbstoffbildung bleibt bei einer Temperatur von 35—37° auch in der normalen Nährlösung völlig aus, während sich bei 25° in der Regel am dritten oder vierten Tag das krystallisierte *Chlororaphin*[1]) abscheidet. In älteren Kulturen werden die Krystalle allmählich gelb, eine Umwandlung, die auch an den isolierten Krystallen bei Luftzutritt erfolgt.

Die von Lasseur durchgeführte chemische Untersuchung hat ergeben, daß in den Kulturen vor der Abscheidung der grünen Krystalle eine wasserlösliche, gelb gefärbte Verbindung enthalten ist, welche *Xanthoraphin* benannt wurde. Die von den Bakterien befreite Lösung gibt in diesem Stadium bei der Reduktion in neutralem oder schwach alkalischem Medium eine grüne krystalline Fällung, die mit *Chlororaphin* identisch ist. Wie bereits erwähnt wurde, verwandeln sich die grünen Krystalle des *Chlororaphins* an der Luft langsam in die gelben des *Oxychlororaphins*, das sich vor allem durch seine Unlöslichkeit in Wasser von *Xanthoraphin* unterscheidet.

Xanthoraphin wird aus seinen Lösungen durch Tannin gefällt; der Niederschlag läßt sich durch Bleioxyd zerlegen und aus dem Filtrat konnte Lasseur nach dem Einengen gelbe Krystalle isolieren, die jedoch sehr unbeständig sind.

In der Reihe

Xanthoraphin $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ *Chlororaphin* $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ *Oxychlororaphin*

sind die Eigenschaften der dritten Verbindung für die chemische Untersuchung am günstigsten. Analysen und

[1]) Nach einer einzigen Tierpassage (Maus) bildet der Bazillus auch bei 37° Chlororaphin.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmungen führten Lasseur zu der Formel $C_{14}H_{11}ON_3$ oder $C_{15}H_{10}ON_4$ für das Oxychlororaphin. Es wurde weiterhin ein krystallisiertes Chloroplatinat beschrieben und die Einwirkung von Halogenen, von Alkali, das Verhalten bei der Oxydation und Reduktion studiert. Die chemische Natur der Verbindungen blieb jedoch unbekannt.

II.

Eine neue Untersuchung des grünen Stoffwechselproduktes schien uns von großem Interesse zu sein und wir baten[1]) Herrn Prof. Lasseur-Nancy um eine Kultur des *Bacillus Chlororaphis.* Prof. Lasseur hatte die große Liebenswürdigkeit, uns seinen Vorrat von 240 mg *Oxychlororaphin* zur Verfügung zu stellen; wir sprechen dem französischen Forscher für sein Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus. Es ist gelungen, mit der genannten Menge die Konstitution der Verbindung aufzuklären und durch die Synthese sicherzustellen.

Mikroanalysen und Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast ließen uns die Formel $C_{13}H_9ON_3$ für das *Oxychlororaphin* wahrscheinlich werden. Naturgemäß stand die weitere Untersuchung vor der Gefahr, daß der größte Teil der kostbaren Substanz bei der Darstellung von funktionellen Derivaten oder bei einem ungeeigneten Abbauversuch ohne Nutzen aufgebraucht wurde. Unter den zahlreichen Reaktionen, an die man denken konnte, mußte daher eine vorsichtige Auswahl getroffen werden.

Bei einem Versuch zur Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid wurde der Ausgangsstoff zurückerhalten. Das Sauerstoffatom gehörte somit nicht zu einer acetylierbaren Hydroxylgruppe; auch auf die Funktion der drei Stickstoffatome ließen sich aus diesem Versuch einige Rückschlüsse ziehen, da sie ebenfalls nicht in leicht acetylierbaren Gruppen vorliegen konnten.

Unter den von Lasseur beschriebenen chemischen Eigenschaften des *Oxychlororaphins* waren *drei* besonders auffallend:

[1]) Wir danken Herrn Prof. Rippel-Göttingen für die freundliche Vermittlung.

Digitized by Google

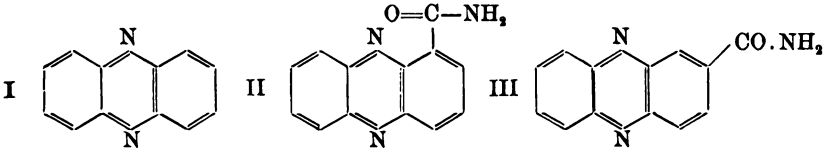
1. Die geringe Basizität.

2. Beim Erhitzen mit Alkalien sollten 13,91 Proc. Stickstoff als Ammoniak in Freiheit gesetzt werden; das sind auf 1 Mol $C_{13}H_9ON_3$ mehr als zwei Mol Ammoniak.

3. Das blaßgelb gefärbte Oxychlororaphin soll durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem grün gefärbten Chlororaphin entstehen, das demnach selbst sauerstofffrei sein müßte. Bei der Reduktion mit Zinkstaub liefert Oxychlororaphin wieder grüne Krystalle zurück.

Wir entschieden uns für den Alkaliabbau, bei welchem wir kleine Mengen Oxychlororaphin mit 33-proc. Kalilauge kochten und das entwickelte Ammoniak titrierten. Es entstand nur 1 Mol Ammoniak und aus der alkalischen Lösung schieden sich beim Ansäuern gelbliche Nädelchen aus. Die neue Verbindung hatte die Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2N_2$, es war also eine Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht worden; da hierbei eine *Säure* entstand, war eine einfache Deutung für die Funktion des Sauerstoffatoms und des ersten Stickstoffatoms im Oxychlororaphin gewonnen: Es mußte sich um ein *Säureamid* handeln, das wir zur Carbonsäure verseift hatten.

Zur Decarboxylierung der Säure wurde sie in Ansätzen von 6—8 mg mit Natronkalk erhitzt. Es destillierte eine gelbliche Substanz über, die rasch krystallisierte. Die Mikroanalyse ergab die Formel $C_{12}H_8N_2$; die Verbindung wurde durch die Reaktionen und den Mischschmelzpunkt mit *Phenazin* (I) identifiziert.



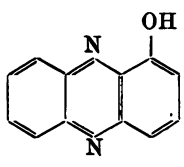
Für *Oxychlororaphin* kamen die Formeln II und III in Betracht; *α- und β-Phenazin-carbonamid* sind bisher nicht bekannt gewesen. Es mußte also durch die Synthese zwischen den beiden Isomeren entschieden werden.

Digitized by Google

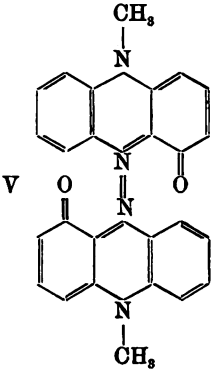
III.

F. Wrede[1]) und E. Strack haben in den letzten Jahren eingehend den blauen Farbstoff des *Bacillus Pyocyaneus* untersucht und *Pyocyanin* als erstes natürlich vorkommendes Phenazin-Derivat erkannt. Als wichtigstes Abbauprodukt erhielten die Autoren *α-Oxyphenazin* (IV); dem Farbstoff erteilten sie auf Grund der analytischen und synthetischen Befunde die Formeln V bzw. VI.

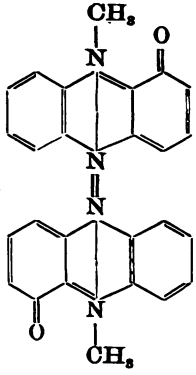
IV



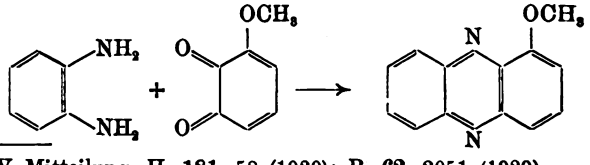
V



VI



Wir hielten es für wahrscheinlich, daß auch das neue natürliche Phenazinderivat in der *α*-Stelle substituiert ist und gingen deshalb zunächst die Synthese der *Phenazin-α-carbonsäure* an. Obwohl sich das Phenazin-System bei vielen Farbstoffsynthesen spielend leicht bildet und auch für den Grundkörper selbst eine Reihe von Darstellungsweisen bekannt sind, ist die Synthese *α*-substituierter Phenazinderivate bisher ziemlich schwierig. F. Wrede und E. Strack fanden, daß von den zahlreichen Phenazinsynthesen nur die Methode von Hinsberg[2]) (Kondensation eines o-Chinons mit o-Diamin) zur Darstellung von *α*-Methoxy-phenazin geeignet ist:



[1]) IV. Mitteilung, H. 181, 58 (1929): B. 62, 2051 (1929).

[2]) B. 16, 1531 (1883); F. Kehrmann u. V. Mermod, Helv. 10, 62 (1927).

Digitized by Google

H. Mc Combie[1]), H. A. Scarborough und W. A. Waters haben vor zwei Jahren über die Darstellung α-substituierter Phenazine berichtet. Sie erhielten solche Verbindungen nach der Methode von O. Fischer[2]) und Heiler beim Erhitzen entsprechender o-Amino-diphenylamine mit Bleiglätte in einer Ausbeute von 5 Proc. der Theorie, sprechen jedoch selbst aus, es sei bisher nicht gelungen, eine bequeme Methode zur Gewinnung dieser Phenazinderivate aufzufinden. Es schien daher wenig aussichtsreich, nach diesem Verfahren Phenazin-carbonsäuren zu synthetisieren, oder auf diese Weise die beiden Methyl-phenazine zu erhalten und zu den Säuren zu oxydieren.

Für die Darstellung des Phenazins selbst haben F. Kehrmann[3]) und E. Havas in der Destillation eines Gemisches von o-Nitrodiphenylamin, o-Aminodiphenylamin und Natriumacetat eine Reaktion aufgefunden, die mit einer Ausbeute von 60—70 Proc. der Theorie verläuft. Wie die englischen Autoren mußten wir uns davon überzeugen, daß die Kehrmannsche Reaktion zur Synthese α-substituierter Derivate nicht brauchbar ist; es entstanden kaum nennenswerte Mengen des α-Methyl-phenazins[4]).

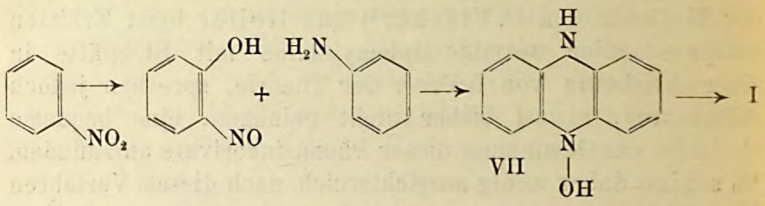
Die o-Chinonkondensation und andere synthetische Möglichkeiten, deren praktische Durchführbarkeit zu prüfen war, haben die Darstellung verhältnismäßig schwer zugänglicher 1,2,3-substituierter Benzolderivate zur Voraussetzung. Wir haben indessen einen Weg gefunden, der sich durch die besondere Einfachheit der Ausgangsstoffe auszeichnet: *Phenazin-α-carbonsäure* ist aus Nitrobenzol und Anthranilsäure aufzubauen. F. Wohl[5]) und W. Aue haben im Jahre 1901 die Beobachtung gemacht, daß die aus Nitrobenzol und Anilin unter der Einwirkung von gepulvertem Ätznatron (bei 140—160°) entstehende schwarze Schmelze neben viel Azobenzol beträchtliche Mengen Phenazin enthält. Nitrobenzol wird hierbei durch das Alkali zu o-Nitrosophenol

---

[1]) Soc. **1928**, 358. [2]) B. **26**, 378 (1893). [3]) B. **46**, 342 (1913).
[4]) Nach Versuchen von Herrn cand. chem. Fehn.
[5]) B. **34**, 2442 (1901); B. **36**, 4135 (1903).

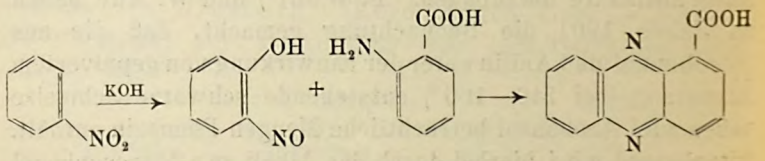
Digitized by Google

umgelagert, das sich dann mit Anilin kondensiert; das (nicht isolierte) Zwischenprodukt VII gibt unter Wasserabspaltung Phenazin.[1])



Die Übertragung der Reaktion auf Anthranilsäure führt zu einer dunkelbraunen teerigen Masse, aus der durch Fraktionieren mit Bicarbonatlösung und Vorextraktion mit Äther die in überwiegender Menge entstandenen schmierigen Begleitstoffe abgetrennt werden konnten. Später wurde die Gewinnung der krystallisierten Phenazin-*α*-carbonsäure noch wesentlich vereinfacht; es zeigte sich nämlich, daß nach der Beseitigung der wasserdampfflüchtigen Bestandteile aus der alkalischen Lösung des Reaktionsproduktes unmittelbar das Kaliumsalz der gesuchten Säure auskrystallisiert. Die synthetische *Phenazin-α-carbonsäure* ist in der Tat mit jener aus dem Bakterienfarbstoff identisch.

Der letzte Schritt der Synthese bereitete keine Schwierigkeiten. Mit Thionylchlorid entstand das Säurechlorid, welches mit wäßrigem Ammoniak in das *Phenazin-α-carbonamid* (II) übergeführt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren und Sublimation im Vakuum steigt der Schmelzpunkt — wie beim Naturstoff — von 236° auf 241°; der Mischschmelzpunkt mit *Oxychlororaphin* zeigt keine Depression.

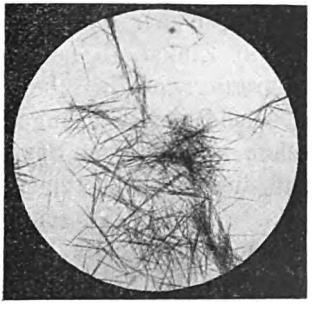


[1]) Bei einer Reaktionstemperatur von 110—125° wird das Zwischenprodukt VII durch Nitrobenzol zu Phenazin-N-oxyd dehydriert. In geringem Maße wird Nitrobenzol auch zu p-Nitrosophenol umgelagert, wie durch die Isolierung von p-Nitrosodiphenylamin erwiesen wurde.

Digitized by Google

IV.

Die Untersuchung hatte nunmehr die Aufgabe, die Reduktion des Oxychlororaphins und dessen Beziehungen zum grünen Bakterienfarbstoff aufzuklären. „La poudre de zinc[1]) en présence d'eau et à 100° durant quelques secondes . . . „détermine la précipitation de cristaux verts qui paraissent semblables à ceux de chlororaphine". Wie Oxychlororaphin gibt auch das synthetische Phenazin-α-carbonamid bei der Reduktion nach dem Vorgange von Lasseur schöne, grasgrüne Nadeln, die sich leicht aus Aceton—Wasser umfällen lassen (vgl. Figur). Alle wesentlichen Eigenschaften[2]),



die Lasseur für den ursprünglichen grünen Bakterienfarbstoff angibt, stimmen mit jenen des grünen Reduktionsproduktes überein. Besonders in Lösung und in wäßriger Suspension wird bereits in ein bis zwei Tagen Phenazin-α-carbonamid zurückgebildet. Wenn wir auch nicht in der Lage waren, einen unmittelbaren Vergleich mit den grünen Krystallen aus den Kulturen vorzunehmen, so spricht doch kein Grund gegen die Identität unseres synthetischen Stoffes mit Chlororaphin.

Chlororaphin kommt nach unseren Untersuchungen die Formel $C_{26}H_{20}O_2N_6$ zu. Für seine Konstitution ergeben sich aus der Literatur wichtige Hinweise. Hinsberg[3]) und

[1]) A. a. O., S. 121.

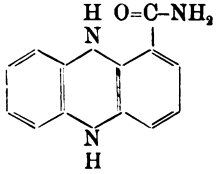
[2]) Vgl. experimenteller Teil, Abschnitt A 2, S. 290.

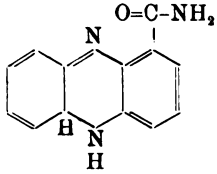
[3]) A. 292, 260 (1896); vgl. auch Claus, A. 168, 13 (1873) und Hantzsch, B. 49, 350 (1913).

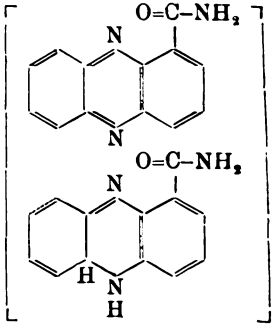
Digitized by Google

Garfunkel haben durch Reduktion von *Phenazin* mit Natriumamalgam in Eisessig–Salzsäure eine grüne „chinhydronähnliche" Verbindung erhalten, die aus Phenazin- und Dihydrophenazin-hydrochlorid zusammengesetzt ist. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem (farblosen) Dihydrophenazin, wenn seine salzsaure Lösung durch den Luftsauerstoff oxydiert wird. *β-Methylphenazin* gibt bei der Reduktion ein analoges grünes Salz, Naphtophenazin ein violettes „Chinhydron".

Hiernach war es sehr wahrscheinlich, daß auch das Chlororaphin eine Molekülverbindung aus Phenazin-α-carbonamid und seinem Dihydroprodukt darstellt. Zur Gewinnung des Dihydrokörpers haben wir Phenazin-α-carbonamid in siedendem Eisessig mit Zinkstaub reduziert. Die Lösung färbt sich über eine braungrüne Zwischenstufe orangebraun; nach dem Erkalten scheiden sich orangegelbe Prismen aus, die an der Luft schon nach einigen Stunden grün werden. Wir nehmen an, daß diesem Reduktionsprodukt wegen der intensiven gelben Farbe nicht VIII, sondern die Formel IX zukommt[1]), welche eine fortlaufende Konjugation aufweist.

VIII 

IX 

X 

Auch für das einfache Dihydrophenazin hat man eine unsymmetrische Konstitution diskutiert.[2])

Wird eine Lösung des *Dihydro-phenazin-α-carbonamids* in Eisessig mit einer äquimolekularen Lösung des *Phenazin-α-carbonamids* versetzt, so färbt sie sich sofort dunkelbraun-

[1]) Oder eine der drei übrigen, formal denkbaren C, N-Dihydroformeln.
[2]) Vgl. F. Kehrmann und E. Havas, B. 46, 349 (1913).

Digitized by Google

grün; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein voluminöser, grasgrüner Niederschlag aus, der aus feinen Nädelchen besteht und die Eigenschaften des Chlororaphins besitzt. In dem Formelbild X dieses Bakterienfarbstoffs ist nur die Stellung der beiden durch die Reduktion eingeführten Wasserstoffatome noch unsicher. Wir werden diese interessanten Reduktionsprodukte[1]) noch genauer studieren und hoffen später auch über die biologische Vorstufe des Chlororaphins, das *Xanthoraphin*, berichten zu können, dessen Konstitution noch unbekannt ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für finanzielle Beihilfe zu ergebenstem Danke verpflichtet.

Experimenteller Teil.

A. Gewinnung und Eigenschaften des Chlororaphins und des Oxychlororaphins nach Lasseur.

Da die beiden Lasseurschen Arbeiten[2]) nur an schwer zugänglicher Stelle niedergelegt und im Zentralblatt nicht referiert sind, werden in diesem Abschnitt jene Angaben des französischen Autors kurz wiedergegeben, die mit unseren eigenen Versuchen (Abschnitt B und C) in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

1. *Aufarbeitung der Kulturen.*

Die Kulturen werden getrocknet[3]), der Rückstand wird in Wasser suspendiert und zentrifugiert, die überstehende opaleszente Flüssigkeit, welche die Bakterienkörper enthält, wird abgegossen. Nun wird der Bodenkörper neuerdings in Wasser suspendiert; die Chlororaphin-Kryställchen lassen sich von den schwereren Mineralsalzen durch Dekantieren abtrennen. Diese Arbeitsweise wird wiederholt, bis die Waschwasser keine Bakterienzellen mehr enthalten.

[1]) Vielleicht werden sich die Übergänge auch titrimetrisch verfolgen lassen; zunächst haben sich hierbei durch die ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse und die Eigenfarben (orangegelb → grüngelb → blaßgelb) Schwierigkeiten ergeben.

[2]) A. a. O. [3]) „essorée".

Digitized by Google

Zur Reinigung wurde das rohe Chlororaphin unter Sauerstoffausschluß aus Aceton umkrystallisiert. Zur Abtrennung des beigemengten gelben Oxychlororaphins kann man fraktionierte Krystallisation aus Aceton anwenden, in welchem Chlororaphin leichter löslich ist. Besser ist es jedoch, das Rohprodukt rasch mit Chloroform zu extrahieren, in welchem Chlororaphin schwerer löslich ist. Die Reinigung durch Sublimation (unter strengem Sauerstoffausschluß) bietet keine Vorteile.

„Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen ist man bei jeder Arbeitsweise nie ganz sicher, grüne Krystalle zu erhalten, die vollkommen frei von Oxychlororaphin sind. — Dagegen läßt sich Oxychlororaphin sehr leicht isolieren. Die Krystalle aus den Kulturen werden heiß in Aceton gelöst. Aus der filtrierten gesättigten Lösung scheiden sich beim Abkühlen auf – 10° und Schütteln kleine gelbe Krystalle ab, die mit wenig Aceton getrocknet werden."

Aus einem Liter Nährlösung wurden maximal 15—20 mg Chlororaphin erhalten, nur besonders gezüchtete Rassen gaben 35 mg.

2. *Chlororaphin.*

Chlororaphin sublimiert in Abwesenheit von Sauerstoff gegen 210°, die Dämpfe kondensieren sich zu grünen Krystallen. An der Luft erhält man ein gelbes krystallisiertes Sublimat. Der Schmelzpunkt des Chlororaphins ist nicht eindeutig zu bestimmen; in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre schmilzt die Substanz gegen 225°, nachdem die Krystalle schon vorher schwarz geworden sind.

„Chlororaphin ist praktisch unlöslich in Wasser (auch in der Siedehitze), in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther, Benzol, Toluol, Xylol und in Alkalien. Es ist wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol; Aceton, Phenol, Anilin und Säuren (HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$) lösen es leicht."

„In trockener Luft und bei Zimmertemperatur sind mehrere Wochen zur völligen Oxydation der Krystalle erforderlich. In feuchter Luft und am Licht kann die Reaktion schon nach einer Woche beendet sein. Bei erhöhter Temperatur geht sie sehr viel rascher vor sich: Bei 40° und bei Gegenwart von Wasser ist die Substanz in zwei bis drei Tagen oxydiert, bei 150—180° in einigen Minuten, bei 220° in einigen Sekunden. Auch in Lösung geht die Oxydation sehr rasch vor sich."

Digitized by Google

3. *Oxychlororaphin.*

Oxychlororaphin scheidet sich aus Acetonlösungen beim langsamen Eindunsten in langen hellgelben Nadeln aus, die in Büscheln oder Rosetten gruppiert sind. Durch Sublimation in der Atmosphäre eines inerten Gases werden prächtige gelbe Krystalle erhalten, die bei 241° schmelzen, während die reine, durch Krystallisation erhaltene Substanz scharf bei 236,8° schmilzt. Ob diese Differenz durch die verschieden leichte Sublimierbarkeit zweier Komponenten oder durch eine leichte Zersetzung verursacht wird, blieb unentschieden.

100 g Wasser lösen bei 15° 0,01 g Oxychlororaphin, bei 100° 0,12 g. Oxychlororaphin ist unlöslich in Benzin, Petroläther, wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Äther, ziemlich löslich in Chloroform, Anilin und Eisessig. Aceton löst bei 15° 0,15, in der Siedehitze 0,74 Gewichtsprozent. Konzentrierte Mineralsäuren lösen die Substanz leicht; in Normal- oder $^n/_{10}$-Lösungen der Säuren entspricht die Löslichkeit nur etwa jener in Wasser.

B. Eigene Versuche zur Konstitutionsermittlung.

Oxychlororaphin.

Zur Analyse wurden etwa 40 mg des Lasseurschen Originalpräparates aus Aceton umkrystallisiert, wobei der Schmelzp. 241° konstant blieb. Die Substanz wurde bei 100° im Vakuum über P_2O_5 konstant getrocknet.

4,555, 4,302 mg Subst.: 11,620, 11,015 mg CO_2, 1,67, 1,44 mg H_2O. — 2,470 mg Subst.: 0,402 ccm N_2 (22°, 756 mm).

$C_{18}H_9ON_3$ (223,1)

	Ber. C 69,92	H 4,07	N 18,84
	Gef. „ 69,58, 69,83	„ 4,10, 3,75	„ 18,73
nach Lasseur[1])	„ „ 70,02, 70,06	„ 4,37, 4,20	„ 19,54, 19,44.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

2,766 mg Subst.: in 55,81 mg Campher: $\triangle = 8{,}5°, 9{,}0°$.

Ber. M 223,1 Gef. 233,3, 220,0.

Lasseur fand bei der kryoskopischen Bestimmung in Eisessig die Werte 230, 226, 224.

Versuch zur Acetylierung. 8,3 mg Oxychlororaphin wurden in 2 ccm trockenem Pyridin gelöst und hierzu 1 ccm Essigsäureanhydrid gegeben. Nach drei Tagen wurde mit Wasser verdünnt und mit Chloro-

[1]) A. a. O. S. 115.

Digitized by Google

form ausgeschüttelt. Aus der Chloroformlösung schieden sich beim Einengen blaßgelbe Krystalle vom Schmelzp. 241° aus. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsstoff zeigte keine Depression.

Verseifung des Oxychlororaphins.

„Chauffée en présence de potasse et d'eau[1]), l'oxychlororaphine dégage de l'ammoniaque. L'azote dégagé peut attendre 13,91 Proc., alors que la matière en renferme 19,4 Proc."

Bei einstündigem Erhitzen mit konz. Kaliumcarbonatlösung wurde Oxychlororaphin nicht verändert. Dagegen wird beim Erhitzen mit 33-proc. Kalilauge Ammoniak abgespalten.

Zur *quantitativen Bestimmung* wurde die Reaktion in der früher beschriebenen Apparatur[2]) ausgeführt, die mit einer Volhardschen Vorlage verbunden war. 6,5 mg Oxychlororaphin wurden in dem kleinen Kölbchen mit 4—5 ccm Wasser und 2 g Ätzkali versetzt; das Kölbchen wurde hierauf mit dem Kühler verbunden und in den mit siedendem Wasser gefüllten Rundkolben eingebracht. Nach einstündigem, gelindem Kochen ist die Substanz in Lösung gegangen. Es wurde nun noch 15 Minuten Wasserdampf durch die Apparatur geleitet. In der Vorlage befanden sich 10 ccm $^n/_{70}$-Salzsäure, die mit Methylrot[3]) deutlich rosa angefärbt waren. Die unverbrauchte Säure wurde mit $^n/_{70}$-Natronlauge zurücktitriert.

6,5, 12,8 38,2 mg Subst.: verbr. 1,80, 3,49, 11,17 ccm $^n/_{70}$-HCl.

Ber. für 2 N 12,56 Proc.
„ 1 „ 6,28 „ Gef. 5,54, 5,46, 5,85 Proc.

Es wurde also im Gegensatz zu dem oben zitierten Befund etwa *ein* Mol Ammoniak bei der Verseifung des Oxychlororaphins abgespalten.

Die alkalische Lösung wurde nach dem Erkalten durch eine Glasnutsche filtriert und vorsichtig angesäuert. Es fielen blaßgelbe, verfilzte Nädelchen aus, die abgesaugt und gut ausgewaschen wurden. Ausbeute bei den drei Versuchen: 5,4, 11,0 und 36,5 mg. Die Substanz zeigt saure Eigenschaften, sie löst sich in Laugen, langsam in Sodalösung. Sie ist ferner ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr

[1]) A. a. O. S. 118.

[2]) Vgl. Notiz über eine Mikroacetylbestimmung A. 440, 34 (1924).

[3]) Vgl. die Mikro-Kjeldahl-Bestimmung in Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse.

Digitized by Google

wenig in Äther und Alkohol. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Aceton. Schmelzp. 237°; mit dem Ausgangsstoff gemischt wird der Schmelzp. um 22° erniedrigt.

Zur Analyse wurde bei 100° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

4,755 mg Subst.: 12,055 mg CO_2, 1,48 mg H_2O. — 3,708 mg Subst.: 0,397 ccm N_2 (22°, 754 mm).

$C_{13}H_8O_2N_2$ (224,08)	Ber.	C 69,62	H 3,60	N 12,50
	Gef.	„ 69,14	„ 3,48	„ 12,29.

Natronkalkdestillation der Säure aus Oxychlororaphin.

6—8 mg der Säure werden mit etwa 200 mg frisch ausgeglühtem Natronkalk innig verrieben und in einem „Knieröhrchen", dessen zugeschmolzenes Ende in ein Metallbad taucht, langsam erhitzt. Bei etwa 400° destilliert bzw. sublimiert eine gelbliche Substanz in das Knie des Röhrchens, die nach dem Erkalten vollständig krystallinisch erstarrt. Die Röhrchen werden zu beiden Seiten des Krystallisats abgeschnitten, die Substanz wird in Alkohol aufgenommen, eingeengt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Es scheiden sich gelblich-weiße Nädelchen ab (8,5 mg aus 22 mg Säure) die in einem Vakuumapparat sublimiert und hierauf aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 171°; Mischschmelzp. mit Phenazin ohne Depression.

Zur Analyse wurde bei Raumtemperatur über P_2O_5 konstant getrocknet.

3,057 mg Subst.: 8,975 mg CO_2, 1,20 mg H_2O. — 1,281 mg Subst.: 0,175 ccm N_2 (22°, 757 mm).

$C_{12}H_8N_2$ (180,1)	Ber.	C 79,97	H 4,48	N 15,56
	Gef.	„ 80,07	„ 4,39	„ 15,75.

C. Synthetische Versuche.

Phenazin-α-carbonsäure.[1])

25 g Anthranilsäure werden in einem langhalsigen Kolben mit 25 g frisch destilliertem Nitrobenzol und 100 g Ätzalkali (in Erbsen) vermischt. Der Kolben wird mit einem Kühl-

[1]) Bei den ersten Versuchen haben sich Herr Fehn und Frl. Erxleben beteiligt.

Digitized by Google

rohr versehen und in ein Bad von 145° eingebracht. Die Badtemperatur wird innerhalb einer halben Stunde auf 160° gesteigert. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen vollkommen ruhig, die Masse wird langsam flüssig und dunkelbraun. Nach dem Erkalten werden die flüchtigen Bestandteile durch einen kräftigen Dampfstrom entfernt.

Ursprünglich haben wir hierauf angesäuert, die dunkle, teerartige Fällung mit Chloroform aufgenommen und diese Lösung mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Dieser Auszug wurde wieder angesäuert, die Fällung im Extraktionsapparat mit Äther behandelt, der zunächst die Schmieren aufnimmt und wiederholt erneuert wurde. Aus den letzten Extrakten krystallisierte die Phenazin-α-carbonsäure aus.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die stark alkalische Lösung nach der Wasserdampfdestillation beim Abkühlen unmittelbar das krystallisierende Kaliumsalz der Phenazin-α-carbonsäure abscheidet. Der Niederschlag wird auf einer grobporigen gefritteten Nutsche abgesaugt und mit Methanol ausgewaschen, bis er nur mehr grünlichgelb gefärbt ist. Das Kaliumsalz wird nun in Wasser gelöst, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich ein gelber käsiger Niederschlag aus, der aus feinen, verfilzten Nädelchen besteht. Nach dem Trocknen wird mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 239°. Mischschmelzp. mit der Säure aus Oxychlororaphin 238–239°.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum über P_2O_5 konstant getrocknet.

4,992 mg Subst.: 12,750 mg CO_2, 1,59 mg H_2O. — 3,022 mg Subst.: 0,340 ccm N_2 (22°, 743 mm).

$C_{13}H_8O_2N_2$ (224,1)	Ber.	C 69,62	H 3,60	N 12,50
	Gef.	„ 69,66	„ 3,56	„ 12,73.

Phenazin-α-carbonamid.

1 g Phenazin-α-carbonsäure wird mit 8 ccm Thionylchlorid etwa 75 Minuten gekocht. Die gelbe Lösung wird im Vakuum eingedampft und das erhaltene Säurechlorid unmittelbar mit 40 ccm eisgekühlter, conc., wäßriger Ammoniaklösung behandelt. Nach zwei Stunden wird das gebildete Säureamid abfiltriert und aus 240 ccm Methanol umkrystallisiert. Es scheiden sich glänzende, blaßgelbe

Digitized by Google

Nadeln aus (600 mg), die nahezu rein sind. Aus der Mutterlauge erhält man noch eine weitere Krystallisation, die durch Sublimation im Vakuum gereinigt werden kann. Diese Methode empfiehlt sich auch dann, wenn die erste Krystallisation nicht rein hellgelb ist, sondern eine zwiebelfarbene Nuance zeigt. Zur Identifizierung wurde das sublimierte Produkt nochmals aus Methanol umkrystallisiert. Schmelzp. 241°, der Mischschmelzp. mit dem Lasseurschen Originalpräparat von Oxychlororaphin zeigte keine Depression.

Zur Analyse wurde im Hockvakuum über P_2O_5 konstant getrocknet.

5,067 mg Subst.: 13,010 mg CO_2, 1,85 mg H_2O. — 4,135 mg Subst.: 0,663 ccm N_2 (22,5°, 762 mm).

$C_{13}H_9ON_3$ (223,1)	Ber.	69,92	H 4,07	N 18,84
	Gef.	70,03	„ 4,09	„ 18,57.

Reduktion des Phenazin-α-carbonamids zu Chlororaphin.

100 mg Phenazin-α-carbonamid werden fein verrieben, in 20 ccm Wasser suspendiert und nach Zusatz von 100 mg Zinkstaub unter Umschütteln gekocht, bis die gelben Partikel intensiv grasgrün geworden sind. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und der Rückstand zur Abtrennung des Zinks mit etwa 20 ccm Aceton ausgekocht. Die filtrierte (gelbe!) Acetonlösung scheidet nach Zusatz von etwa 30 ccm Wasser (evtl. mit dem Glasstab reiben!) einen voluminösen grünen Niederschlag aus, der aus feinen Nädelchen besteht. Es wird rasch abgesaugt und zur Analyse bei Zimmertemperatur im Hochvakuum konstant getrocknet.

Chlororaphin schmilzt im zugeschmolzenen, mit Stickstoff gefüllten Röhrchen gegen 230° zu einer dunklen Flüssigkeit. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den Angaben Lasseurs[1]); in Eisessig ist es ziemlich wenig löslich.

4,541 mg Subst.: 11,580 mg CO_2, 1,88 mg H_2O. — 3,031 mg Subst.: 0,500 ccm N_2 (21°, 742 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_6$ (448,2)	Ber.	C 69,61	H 4,50	N 18,75
	Gef.	„ 69,60	„ 4,72	„ 18,70.

[1]) Bei der Isolierung aus den Kulturen wird Chlororaphin wohl durch Fermentwirkung *besonders* leicht in Oxychlororaphin umgewandelt.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmungen (Dr. H. J. Rocha).

Die Molekulargewichtsbestimmungen[1]) wurden nach der Mikromethode von Rast durchgeführt, wobei die Röhrchen vor dem Zuschmelzen mit Stickstoff ausgespült wurden. Das Molekulargewicht ist von der Konzentration der Campherlösungen abhängig. In Konzentrationen bis zu 3 Proc. Chlororaphin entsprachen die Depressionen einer vollständigen Dissoziation in die Komponenten. Bei einem Chlororaphin-Gehalt von 3 bis etwa 7 Proc. wurden die Depressionen relativ kleiner, die gefundenen Molekulargewichte nähern sich dem „dimolekularen" Wert. Bei höheren Konzentrationen waren die Werte — wohl wegen der dunklen Farbe der Schmelze — nicht reproduzierbar.

Chlororaphin mg	Campher mg	Chlororaphin in %	Δ	Mol.-Gew.
0,121	5,893	2,0	3,7	222
0,093	2,976	3,05	5,7	219
0,104	2,533	3,95	6,0	273
0,177	3,351	5,0	6,5	325
0,226	3,070	6,8	8,5	348
0,252	3,385	7,1	8,0	372

Dihydro-phenazin-α-carbonamid.

120 mg Phenazin-α-carbonamid werden in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 0,2 g Zinkstaub einige Minuten gekocht, bis die Farbe rein orange geworden ist. Es wird heiß filtriert; aus dem Filtrat scheiden sich orangegelbe Prismen aus, die zur Entfernung von beigemengten Zinkacetatkrystallen aus wenig Eisessig umkrystallisiert werden. Die Krystalle enthalten Eisessig[2]), der bei gewöhnlicher Temperatur im Hochvakuum nicht entfernt wurde:

4,984 mg Subst.: 11,635 mg CO_2, 2,33 mg H_2O. — 3,009 mg Subst.: 0,407 ccm N_2 (21°, 743 mm).

[1]) Eine kryoskopische Bestimmung im Eisessig ließ sich wegen der zu geringen Löslichkeit nicht ausführen.

[2]) Anm. bei der Korr.: Werden die orangegelben Prismen in Chloroform suspendiert, so verwandeln sie sich beim Aufkochen in glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 197° (unter N_2). Die Analyse dieser Substanz ist ebenfalls noch nicht befriedigend genau, zeigt jedoch, daß der Krystalleisessig beseitigt worden ist.

Bei Zimmertemp. im Hochvakuum konstant getrocknet. 4,597 mg Subst: 11,565 mg CO_2, 1,93 mg H_2O, 0,01 mg Asche.

$C_{13}H_{11}ON_3$ (225) Ber. C 69,29 H 4,93
Gef. „ 68,76 „ 4,71.

Digitized by Google

$C_{13}H_{11}ON_3 + CH_3COOH = C_{15}H_{15}O_3N_3$ (285)

Ber.	C 63,13	H 5,30	N 14,74
Gef.	„ 63,67	„ 5,23	„ 15,35.

Die Substanz ist sehr zersetzlich: die Krystalle werden an der Luft schon nach einigen Stunden grünlich. Die (Eisessig enthaltenden) Krystalle schmelzen im zugeschmolzenen, mit Stickstoff gefüllten Röhrchen bei 192—194° zu einer braunen Flüssigkeit.

Bildung des Chlororaphins aus den Komponenten.

1. 223 mg Phenazin-α-carbonamid wurden in 3 ccm Eisessig gelöst; aus der Lösung, die sich in einem als Vorlage dienenden Saugröhrchen befand, wurden 1,5 ccm in ein Claisenkölbchen einpipettiert. Zwischen diesem und der Vorlage war eine Jenenser Glasnutsche eingeschaltet. Nachdem in das Kölbchen 650 mg Zinkstaub eingetragen waren, wurde die Apparatur mit Stickstoff durchspült und die Eisessiglösung des Kölbchens 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Durch Neigen der Apparatur konnte die orangegelbe Lösung durch die Nutsche gesaugt werden und in die vorgelegte Phenazin-α-carbonamid-Lösung einfließen. Durch das eine Rohr des Claisenkölbchens konnte unter Luftausschluß Eisessig eingesaugt werden, der zum Nachspülen diente.

Die Lösungen färbten sich beim Mischen in der Vorlage sofort dunkelbraungrün; beim Verdünnen durch nachgesaugtes Wasser entstand eine voluminöse, grasgrüne Krystallisation von Chlororaphin.

2. 22,5 mg Dihydrophenazin-α-carbonamid wurden in einem Reagensglas unter schwachem Erwärmen in 3 ccm Eisessig gelöst; 1 ccm dieser Lösung wurde zu 7,2 mg Phenazin-α-carbonamid gegeben, die in 1 ccm Eisessig gelöst waren. In beide Reagensgläser wurden dann rasch je 7 ccm ausgekochtes Wasser gegeben.

Der Unterschied ist — auch ohne Luftausschluß — sehr deutlich. Im zweiten Glas bildet sich sofort eine voluminöse, grüne Krystallisation, während die gleich konzentrierte Lösung des Dihydrokörpers erst nach längerer Zeit durch Luftoxydation grüne Krystalle abscheidet.

Digitized by Google

Bemerkungen zur Frage der Isomerie von Borneol und Isoborneol;

von *P. Lipp.*

[Aus dem organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingelaufen am 17. April 1930.)

Die Stereo-isomerie des Alkohol-Paares Borneol—Isoborneol ist durchaus nicht so allgemein anerkannt, wie man dies nach unserer modernen Lehrbuchliteratur vielleicht anzunehmen geneigt ist. Der auffallende Unterschied im chemischen Verhalten der beiden Alkohole, in erster Linie bei der Dehydratation, hat frühzeitig dazu geführt, im Isoborneol einen tertiären Alkohol zu vermuten, trotz der Schwierigkeit, eine solche Annahme mit der Tatsache in Einklang zu bringen, daß Isoborneol genau so wie Borneol durch Oxydation in saurem und alkalischem Medium wie durch Dehydrogenisation an geeigneten Kontakten Campher liefert. Semmler[1]) z. B. neigte dazu, die Molekulargewichtskurve, die W. Biltz bei steigender Konzentration benzolischer Isoborneol-Lösungen als Folge zunehmender Assoziation feststellte[2]), als charakteristisch für einen tertiären Alkohol zu bezeichnen im Gegensatz zu Biltz selbst, der folgert, „daß es sich bei Isoborneol und Borneol um eine stereochemische Verschiedenheit handelt, die so zu denken wäre, daß einmal, und zwar bei Borneol, die Hydroxylgruppe *exponierter* steht als das andere Mal.“ Auch die Esterifizierungsgeschwindigkeit des Isoborneols wird gelegentlich als Beweismittel für die tertiäre Natur dieses Alkohols herangezogen[3]), während die von

[1]) B. 33, 775 (1900) und „Die ätherischen Öle“ Bd. II, S. 82.

[2]) Ph. Ch. 27, 551 (1898).

[3]) Puxeddu, G. 59, 60 (1929); vgl. auch Semmler, „Die ätherischen Öle“ Bd. II, S. 82.

Digitized by Google

Panoff erhaltenen Werte[1]) in Wirklichkeit eher für die sekundäre Natur sprechen. Als wesentlichstes Argument muß jedoch der Versuch Semmlers angesehen werden, nach dem durch kurzes Erhitzen von Isoborneol mit Zinkstaub unter Druck neben Camphen ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, ein „Iso-hydrocamphen" entstehen soll, während Borneol bei gleicher Behandlung nicht verändert wird, aber auf einem Umwege in „Hydrocamphen" (Camphan) als Grundkohlenwasserstoff übergeführt werden kann.[2]) Semmler zieht aus diesen Tatsachen den Schluß, daß Isoborneol ein tertiärer Alkohol ist, während Borneol sekundäre Natur besitzt und einem anderen Ringsystem angehört, indem er die an einigen anderen Terpen-Alkoholen erprobte Regel, daß sich tertiäre Alkohole im Gegensatz zu sekundären und primären mit Zinkstaub leicht desoxydieren lassen, auf unseren Fall anwendet. Ich habe Semmlers Befund seinerzeit dahin interpretiert[3]), daß durch die Zinkstaubbehandlung primär gebildetes Camphen im Entstehungszustand partiell zum „Isohydrocamphen" (Isocamphan) hydriert wird[4]), daß also die Desoxydation nur vorgetäuscht wird durch eine primäre Wasserabspaltung und sekundäre Hydrierung. Da aber trotzdem auch in letzter Zeit Semmlers Versuch wieder für die angeblich tertiäre Natur des Isoborneols ins Feld geführt wird[5]), schien es mir geboten, die experimentellen Unterlagen der Semmlerschen Mitteilung einer kritischen Nachprüfung zu unterziehen. Bei wiederholter Nacharbeitung seiner Arbeitsvorschrift machten wir zunächst die gleichen Beobachtungen wie Semmler, allerdings nur dann, wenn trockne Reagenzien zur Verwendung kamen. Ist auch nur

---

[1]) Panoff, C. 1903, I, 1128; auf diese Literaturstelle bezieht sich vermutlich Puxeddu, a. a. O.

[2]) B. 33, 774 (1900). [3]) Vgl. A. 382, 268 (1911).

[4]) Ein Leer-Versuch hat neuerdings ergeben, daß Zinkstaub mit Wasser allein unter den gegebenen Versuchsbedingungen reichlich Wasserstoff entwickelt.

[5]) Puxeddu, G. 59, 60 (1929); vgl. auch Rehorst, B. 62, 524 (1929).

Digitized by Google

spurenweise Wasser zugegen, so bleibt die Reaktion aus. Als wir dann das Reaktionsprodukt zur Entfernung von Camphen mit Permanganat in Eisessig oxydierten, entzog sich zwar ein kleiner Anteil der Kohlenwasserstoffe dem oxydativen Abbau. Dieser Rest war aber ungesättigt und erwies sich als unangegriffenes Camphen, *nicht* als Isocamphan. Daß sich unter Einhaltung der von Semmler angegebenen Versuchsbedingungen aus Isoborneol überhaupt kein Isocamphan, sondern nur Camphen bildet, haben wir dann außerdem noch dadurch nachgewiesen, daß wir die Grenzfraktionen des Reaktionsproduktes analytisch und, was das Entscheidende ist, refraktometrisch untersucht haben und dabei Werte fanden, die selbst geringe Mengen eines gesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ ausschließen. Damit glaube ich den letzten ernstlichen Einwand gegen die sekundäre Natur des Isoborneols beseitigt zu haben.

Die bereits erwähnte Tatsache, daß geringe Mengen Feuchtigkeit die Einwirkung von Zinkstaub auf Isoborneol vollständig verhindern, bestärkte mich in der Annahme, daß Zinkstaub beim Semmlerschen Versuch im wesentlichen als Dehydratationskatalysator wirkt. Es lag daher nahe, typische Wasserabspaltungskontakte in ihrer Wirkung auf Isoborneol zu untersuchen, zumal da ein D.R.P. in dieser Richtung einen Fingerzeig gab.[1]) In der Tat läßt sich mit Silica-Gel, Tierkohle oder Tonerde[2]) unter den gleichen Reaktionsbedingungen derselbe Effekt erzielen; bei Tierkohle haben wir uns außerdem davon überzeugt, daß die Dehydratation von der Menge des Katalysators so gut wie unabhängig ist. Die Camphenbildung aus Isoborneol mit Tierkohle bei 220° verläuft so glatt, daß sie für präparative Zwecke empfohlen werden kann. Als unwirksam erwies sich, wie vorauszusehen, gefälltes Magnesium-carbonat, das sich durch seine kleinkrystalline Struktur von den drei

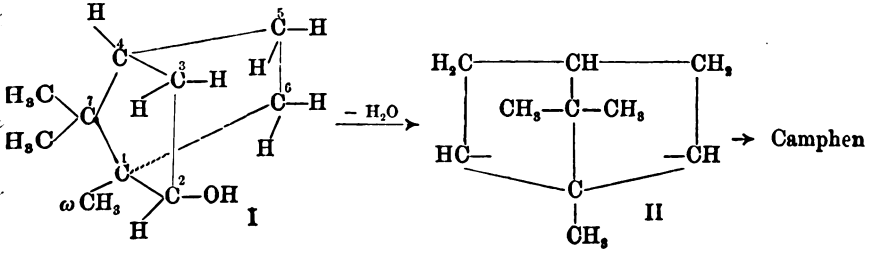
[1]) Nach D.R.P. Kl. 12o, Nr. 161523 (Schering) erhält man beim Überleiten von Isoborneoldampf mit Sauerstoff über Tonscherben bei 180° außer unverändertem Ausgangsmaterial Campher und Camphen.

[2]) Vgl. Ipatiew, Tonerde als Katalysator in der organ. Chemie. Leipzig 1929.

Digitized by Google

vorgenannten Kontakten mit Gel-Struktur bzw. amorpher Natur unterscheidet. Borneol bleibt unter den gleichen Bedingungen unverändert, liefert aber mit Tonerde bei 250° ebenfalls Camphen, und zwar ein optisch fast inaktives.[1])

Um nun ein Bild von der Wirkungsweise der verwandten Katalysatoren bei der Camphenbildung zu gewinnen, könnte man zunächst daran denken, die Beobachtungen Meerweins[2]) über die Wirkungsweise des Chlorzinks bei der Wasserabspaltung aus Borneol und Isoborneol auf den vorliegenden Fall zu übertragen. Eine solche Verallgemeinerung scheint mir jedoch für die hier verwendeten Katalysatoren nicht zulässig, am allerwenigsten für Tierkohle.[3]) Für den Mechanismus der Dehydratation habe ich früher bereits Formelbilder gegeben[4]) und mit Bredt[5]) angenommen, daß das Isoborneol = „Endoborneol“



(I) größtenteils zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 6 Wasser abspaltet und so zu einer symmetrischen Zwischenstufe (II)[6]) führt, die für die fast vollständige Inaktivierung verantwortlich zu machen ist.

---

[1]) Ähnlich wie bei der Dehydratation mit $KHSO_4$ nach Wallachs Vorschrift [A. 230, 233 (1885)], wie ich neuerdings festgestellt habe (Borneol mit $[\alpha]_D^{20} = +25{,}8°$ → Camphen mit $[\alpha]_D^{22} = +1{,}68°$). Früher [Kunststoffe 1, 343 (1911)] war dies lediglich für aktives Isoborneol nachgewiesen, aber nicht für Borneol, wie man der Mitteilung von Meerwein und Montfort [A. 435, 207 (1924)] entnehmen muß.

[2]) Vgl. besonders A. 455, 239 (1927).

[3]) Trotz ihres geringen Gehalts an Aschenbestandteilen.

[4]) B. 53, 773 (1920).

[5]) Wüllner-Festschrift. Leipzig 1905, S. 120.

[6]) Tricyclen als Zwischenprodukt anzunehmen, wie es früher geschah, ist unzulässig: P. Lipp, B. 53, 769 (1920); Meerwein und

Digitized by Google

Allerdings sind gegen die Zuordnung der beiden möglichen Raumformeln an Borneol und Isoborneol, wie sie Bredt[1]) vorgenommen hat, in letzter Zeit von verschiedenen Seiten Einwände erhoben worden. Vavon stellte bei der vergleichenden Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit von Bornyl- und Isobornyl-estern fest, daß die ersteren bedeutend schneller gespalten werden als die letzteren. Auch sonst zeigte Borneol bei Umsetzungen an seiner Hydroxylgruppe die höhere Umsetzungsgeschwindigkeit, weshalb Vavon dem Borneol die *trans*-Stellung des Hydroxyls, bezogen auf die Isopropyl-Brücke, dem Isoborneol die *cis*-Stellung zuschreibt[2]), also die bisher gültigen Raumformeln vertauscht und das Borneol als die „Endo"-Form, das Isoborneol als „Exo"-Form auffaßt in Übereinstimmung mit seinen, an monocyclischen Alkoholen gemachten Erfahrungen, daß bei *cis*-Stellung von Alkyl und Hydroxyl eine sterische Hinderung, also die geringere Verseifungsgeschwindigkeit usw. zu beobachten ist. Auf Grund anderer theoretischer Überlegungen kam Hückel jüngst[3]) zum gleichen Ergebnis. Von beiden Autoren wird zwar zugegeben, daß ihre Schlußfolgerungen bei der Eigenart des bicyclischen Camphan-Systems nicht ebenso überzeugend sind wie bei monocyclischen Isomeren-Paaren. Trotzdem scheinen mir die sterischen Verhältnisse bei Borneol und Isoborneol weder von Vavon noch von Hückel gebührend berücksichtigt zu sein: Der normale Winkel, um den die Ebene des Cyclohexanringes in der „Wannenform" geknickt ist, beträgt bekanntlich 120°. Die Einfügung der Mesomethylenbrücke bedingt, unter der Voraussetzung gleicher Entfernung der C-Atome voneinander[4]),

van Emster, B. 53, 1818 (1920). Die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den Halogeniden des Borneols und Isoborneols nimmt, wie wir aus den entsprechenden Untersuchungen Meerweins und seiner Schüler wissen, einen anderen Weg.

[1]) a. a. O. [2]) Bull. Soc. chim. France [4] 39, 925 (1926).

[3]) A. 477, 157 (1930).

[4]) Daß diese Voraussetzung der üblichen Modelle in Wirklichkeit nicht immer erfüllt sein wird, habe ich früher schon einmal betont [B. 62, 501, Anm. 9 (1929)].

Digitized by Google

das Auftreten einer geringen Spannung, wodurch die erwähnte Knickung eine schärfere wird. Im gleichen Sinne dürfte die Isopropylgruppe infolge dieses Raumbedarfs wirken[1]), sodaß der Winkel, den die C-Atome 1, 2, 3, 4 und 1, 6, 5, 4 miteinander einschließen, sicher wesentlich kleiner ist als 120°. Damit ebnen sich die beiden Cyclopentanringe 1, 2, 3, 4, 7 und 1, 6, 5, 4, 7, d. h. das Brücken-Kohlenstoffatom darf nicht als „Substituent" aufgefaßt werden wie bei Vavon und Hückel, es ist vielmehr *Ringglied.* Die gem-Methylgruppen kommen infolgedessen für das Zustandekommen einer *cis-trans*-Isomerie kaum in Betracht, ebensowenig die ω-Methylgruppe, da sie zu Hydroxyl und Wasserstoff an C-Atom 2 eine nahezu symmetrische Lage einnimmt. Dagegen bedingt die durch die starke Knickung hervorgerufene räumliche Näherung der Kohlenstoffe 2 und 6 eine *cis-trans*-Isomerie für die Substituenten an C-Atom 2. Behalten wir die alte Auffassung von Borneol mit exo-ständigem und Isoborneol mit endo-ständigem Hydroxyl bei, so läßt sich der Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Esterreihen ohne weiteres erklären durch die chemischen Angriffen zugängliche Stellung der Estergruppe in Borneol-Estern bzw. die sterisch behinderte in den Estern des Isoborneols. Das gleiche gilt für die Überlegungen Hückels. Vor allem wird aber die abnorm leichte Wasserabspaltung aus Isoborneol verständlich, die immer wieder Veranlassung dazu gegeben hat, in ihm einen tertiären Alkohol zu vermuten.

Ich vermag demnach einstweilen keinen zwingenden Grund zu erkennen, die bewährten Vorstellungen Bredts über die Raumformeln für Borneol und Isoborneol zu verlassen.

Schließlich hofften wir noch, durch Bestimmung des Parachors an optisch inaktiven Präparaten von Bornyl- und Isobornylacetat Material für diese Frage beibringen zu können, da *cis*-Verbindungen im allgemeinen einen um mehrere Einheiten höheren Parachor be-

---

[1]) Vgl. die Vorstellungen und Berechnungsversuche von Chr. K. Ingold u. J. F. Thorpe, Soc. 115, 320 (1919).

Digitized by Google

sitzen als die entsprechenden *trans*-Verbindungen.[1]) Die gefundenen Werte waren jedoch innerhalb der Fehlergrenzen identisch, konnten also zu einer Entscheidung nicht herangezogen werden.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit J. Buchkremer).[2])

Isoborneol und Zinkstaub. Der benutzte Zinkstaub enthielt spurenweise Chlor, sonst aber keine Fremdstoffe; er wurde mehrere Tage im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Als Isoborneol kam sowohl ein reines (Schmelzp. 212° im geschlossenen Rohr) als ein technisches Präparat (Schmelzp. 198°) zur Verwendung. Die Versuchsbedingungen entsprachen genau der von Semmler gegebenen Vorschrift.[3]) Die aus vier Ansätzen zu je 10 g Isoborneol vereinigten Reaktionsprodukte befreiten wir durch dreimaliges Digerieren und Abdestillieren über metallischem Natrium von der Hauptmenge unveränderten Ausgangsmaterials (Siedep. 158—162°, Schmelzp. 48—54°) und führten mit $KMnO_4$ in Eisessig (23 g auf 10 g Kohlenwasserstoffe) das Camphen in Camphenilon über, das in so reichlicher Menge entstand, daß es sich beim Aufarbeiten des Wasserdampfdestillates nicht mit Natrium zurückhalten ließ, sondern ins Semicarbazon (Zersetzungsp. 220—222°) verwandelt werden mußte. Als indifferenter Bestandteil blieb nur ein kleiner Rest, der nach dem Herausarbeiten und nach Destillation über Natrium bei etwa 20° schmolz, *ungesättigt* gegen Brom und Permanganat war, also im wesentlichen aus Camphen bestand, das sich der Oxydation entzogen hatte.

Bei einer zweiten Versuchsreihe erhitzten wir insgesamt 75 g Isoborneol, auf sieben Rohre verteilt, mit Zinkstaub 1 Stunde auf 220°, trennten aus dem Reaktionsprodukt das bis 200° Siedende von 20 g unverändertem Isoborneol und wiederholten die Behandlung der Kohlenwasserstoff-Fraktion mit Natrium so oft (5mal), bis keine Änderung des Schmelzpunktes mehr eintrat (46—48,5°). Rein-Ausbeute 30 g = 45,3 Proc. der Theorie. Aus dieser Gesamtmenge schnitten wir einen Vorlauf (Siedep. 154°)

---

[1]) Soc. 127, 1868 (1925).

[2]) Diplomarbeit Techn. Hochschule Aachen 1930 (unveröffentlicht). Die „Gesellschaft von Freunden der Techn. Hochschule Aachen" stellte dazu Mittel zur Verfügung. Für das wiederholte großzügige Entgegenkommen schulden wir ihr aufrichtigen Dank.

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

und einen Nachlauf (Siedep. 156°) heraus und verglichen sie analytisch und refraktometrisch:

Vorlauf: 0,1539 g Subst.: 0,4984 g CO_2, 0,1658 g H_2O.
Nachlauf: 0,1695 g „ 0,5471 g CO_2, 0,1828 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$ (138,14)	Ber.	C 86,87	H 13,13
$C_{10}H_{16}$ (136,13)	Ber.	„ 88,15	„ 11,85
	Gef.	„ 88,32, 88,03	„ 12,05, 12,07.

In folgender Tabelle sind die an beiden Fraktionen gemessenen Austrittswinkel[1]) mit denjenigen eines technischen Isocamphans[2]) zusammengestellt:

	Temp.	D	H_α	H_β	H_γ
Vorlauf . . .	51,2°	45° 21′	44° 54′	46° 31′	47° 31′
Nachlauf . . .	51,2	45 19	44 53	46 29	47 29
Nachlauf . . .	53,7	45 22	44 55	46 34	47 38
Isocamphan . .	53,7	46 56	46 25	48 20	49 33

Die geringste Beimischung von Isocamphan, die sich analytisch nicht mehr erkennen läßt, hätte sich also im optischen Verhalten ausdrücken müssen.

Verwendet man für die Umsetzung nach Semmler feuchte Reagenzien oder setzt man absichtlich einige Tropfen Wasser zu, so wird das Isoborneol selbst bei vierstündigem Frhitzen auf 250° nicht verändert.

Isoborneol und Dehydratations-Kontakte (Silica-Gel, Tonerde, Tierkohle).

a) *Versuche mit Silica-Gel.* Zur Verwendung kamen zwei Präparate der Erzröst-Ges. m. b. H. Köln, Marke „F" und „V". Silica-Gel „F" liefert mit der gleichen Gewichtsmenge Isoborneol, im Druckrohr eine Stunde auf 220—225° erhitzt, einen nicht einheitlichen Kohlenwasserstoff, Silica-Gel „V" dagegen 2 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge Isoborneol auf 230° erhitzt, ein Reaktionsprodukt, aus dem sich durch Fraktionieren bis 200° und einmalige Behandlung mit Natrium über $^1/_8$ des Ausgangsmaterials an Kohlenwasserstoff gewinnen ließ, der nach weiterer viermaliger Natriumbehandlung Konstanten

[1]) Refraktometer nach Pulfrich von Zeiss; Prisma Ia.

[2]) das ich dem Entgegenkommen der „Rhein. Campher-Fabrik" verdanke.

Digitized by Google

(Siedep. 154—156°; Schmelzp. 45—48°) und Zusammensetzung des Camphens besaß:

0,1531 g Subst.: 0,4948 g CO_2, 0,1645 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ (136,13) Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 88,14 H 12,02.

b) *Mit Tonerde.* Den Kontakt bereiteten wir aus Alaun, wuschen SO_4''-frei und entwässerten stufenweise, schließlich bei 250°. Das Temperatur-Optimum für die Dehydratation des Isoborneols unter den üblichen Versuchsbedingungen fanden wir bei 210—215°. Ausbeute an reinem Camphen fast quantitativ. Die bei 51,4° gemessenen Brechungswinkel waren mit den S. 305 für Camphen aufgeführten identisch Schon die geringe Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 220—225° führt zu einem durch sekundäre Reaktionsprodukte verunreinigten Camphen. Die Wasser-Abspaltung mittels Tonerde verläuft also energischer als mit Silica-Gel und in eng begrenztem Temperaturbereich.

c) *Mit Tierkohle.* Der verwendete Kontakt gab beim Kochen mit Wasser nichts analytisch Nachweisbares an dieses ab und hinterließ beim Verbrennen im Sauerstoffstrom nur geringe Mengen neutraler Aschebestandteile. Wir trockneten vor Benutzung einige Tage im Vakuum über H_2SO_4.

Zur Dehydratation des Isoborneols mit Tierkohle erhitzten wir sowohl mit gleicher Gewichtsmenge, wie mit $^1/_{10}$ des Gewichts je 1 Stunde auf rund 220° und arbeiteten in der gewohnten Weise auf. In beiden Fällen ließ sich Camphen in fast quantitativer Ausbeute isolieren, dessen Reinheit wir wiederum durch Bestimmung des Brechungswinkels kontrollierten.

Borneol ($[\alpha]_D^{22} = +25{,}87°$ in 20-proc. alkoholischer Lösung) verhielt sich gegen diese Dehydratationskontakte unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen indifferent, nicht aber bei höherer Temperatur. Für Tonerde fanden wir das Temperatur-Optimum bei 250° (gleiche Gewichtsmengen; 2 Stunden). Ausbeute an Camphen nach erschöpfender Behandlung mit Natrium 6 g (aus 10 g Borneol); Schmelzp. 46—48°; $[\alpha]_D = +1{,}03°$ (in alkoholischer Lösung).

Di-bornyläther oder Di-isobornyläther wurde in keinem der untersuchten Fälle als Nebenprodukt aufgefunden.

Der Parachor von Bornyl- und Isobornylacetat.

Wir verwendeten für die Bestimmungen ein aus *d,l*-Borneol hergestelltes Bornylacetat und sorgfältig gereinigtes *d,l*-Isobornylacetat (Kahlbaum).

Digitized by Google

	t^0	d_4^t	γ [1] dyn/cm	$P_{gef.}$
d, l-Bornylacetat	20,0°	0,9838	29,24	463,3
d, l-Isobornylacetat	20,0	0,9838	29,06	462,6

Von der Berechnung des theoretischen Parachor-Wertes haben wir abgesehen, da nicht genau feststeht, welches Ring-Inkrement für das bicyclische System des Borneols einzusetzen ist. Jedenfalls lassen die gefundenen Werte erkennen, daß eine Unterscheidung der beiden Stereomeren auf diese Weise nicht möglich ist.

[1]) Mittel aus drei Bestimmungen.

(Abgeschlossen am 18. Mai 1930.)

Digitized by Google

Von führenden Pharmazeuten geleitet, gehört zu den ältesten und bedeutendsten pharmazeutischen Fachzeitschriften das

Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft

Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein und der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft

unter der Redaktion von

H. Thoms, C. Mannich, E. Gilg und P. Siedler

Erscheint seit 1822 bezw. 1891

Jahresbezugspreis M. 18—, Ausl. M. 20— (postfrei)

Jährlich 9 Hefte

Probenummer kostenlos

Verlag Chemie, G·m·b·H Corneliusstr. 3 **Berlin W 10**

Schwefel- und Stickstoffstudien

von

Dr. F. RASCHIG

MIT EINEM BILDE DES VERFASSERS

320 Seiten gr. 8°

Preis M. 5—, (postfrei)

Das Resultat einer fast 40jährigen Forschertätigkeit. Von den 24 Abschnitten, aus denen das Werk besteht, seien diejenigen über das Monochloramin, Nitroxyl, Hydroxylamin, dessen Sulfosäuren und deren Oxydation besonders hervorgehoben.

*

Wer Raschigs erfolgreiche Arbeiten auf dem Gebiete der Schwefel- und Stickstoffchemie aus seinen Veröffentlichungen, vor allem in der Zeitschrift für angewandte Chemie und in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, wer seine klare, anregende Darstellungsweise aus diesen und aus seinen Vorträgen auf Kongressen kennt, der wird dieses Buch mit hohen Erwartungen in die Hand nehmen. Enthält es doch in zusammenfassender Form die Ergebnisse seiner Forscherarbeit auf einem der interessantesten Gebiete der Experimentalchemie, gleich interessant für den Anorganiker, wie für den Organiker, für den wissenschaftlich, wie für den technisch arbeitenden Chemiker.

(Zeitschrift für angewandte Chemie)

VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN W 10

Corneliusstraße 3 (Postscheckkonto: Verlag Chemie, Berlin Nr. 15 275).